

Artykuły

Papers

Ewa ADAMEK¹, Maciej GONIEWICZ², Wojciech BARAN¹ i Andrzej SOBCZAK^{1,3}

BADANIA NAD FOTOKATALITYCZNYM ROZKŁADEM NIKOTYNY

THE STUDY ON THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF NICOTINE

Abstrakt: Proces fotokatalitycznej degradacji jest jedną z nowych metod stosowanych do usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza. Jednym ze specyficznych, toksycznych zanieczyszczeń jest nikotyna. Jej utlenianie może prowadzić do powstawania silnie rakotwórczych nitrozoamin. Celem pracy były badania nad fotokatalityczną degradacją nikotyny oraz identyfikacja wśród produktów jej rozkładu 4-(metylonitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu oraz N-nitrozo-nornikotyny. Badania prowadzono w środowisku wodnym w obecności suspensji TiO₂. Próbkę zawierającą nikotynę lub nikotynę z dodatkiem jonów NO₂⁻ naświetlano promieniowaniem UVa ($\lambda_{max} = 366$ nm). Wyniki eksperymentów oceniano na podstawie analiz wykonywanych metodą HPLC/MS/MS. Stwierdzono, że podczas naświetlania próbek zawierających fotokatalizator zachodził proces rozkładu nikotyny. Istotne jest, że w żadnym z rozpatrywanych przypadków rozkładowi nikotyny nie towarzyszyło powstawanie nitrozoaminy.

Słowa kluczowe: nikotyna, nitrozoaminy, degradacja, fotokataliza

Wprowadzenie

Nikotyna należy do specyficznych, toksycznych zanieczyszczeń powietrza. Jej obecność jest nieunikniona w układach oczyszczania powietrza z pomieszczeń, w których dopuszczalne jest palenie tytoniu. Towarzyszące jej substancje smoliste powodują szybkie zapelnianie porów w sorbentach lub filtrach stosowanych w takich układach. Sprawia to, że celowe jest wykorzystywanie w tych układach procesów umożliwiających degradację zanieczyszczeń. Według Bezak-Mazur i Adamczyk, jednoczesne zastosowanie sorbentów i procesów zaawansowanego utleniania zwiększa sumaryczną efektywność procesu, a jednocześnie znacznie wydłuża czas pracy sorbentu [1].

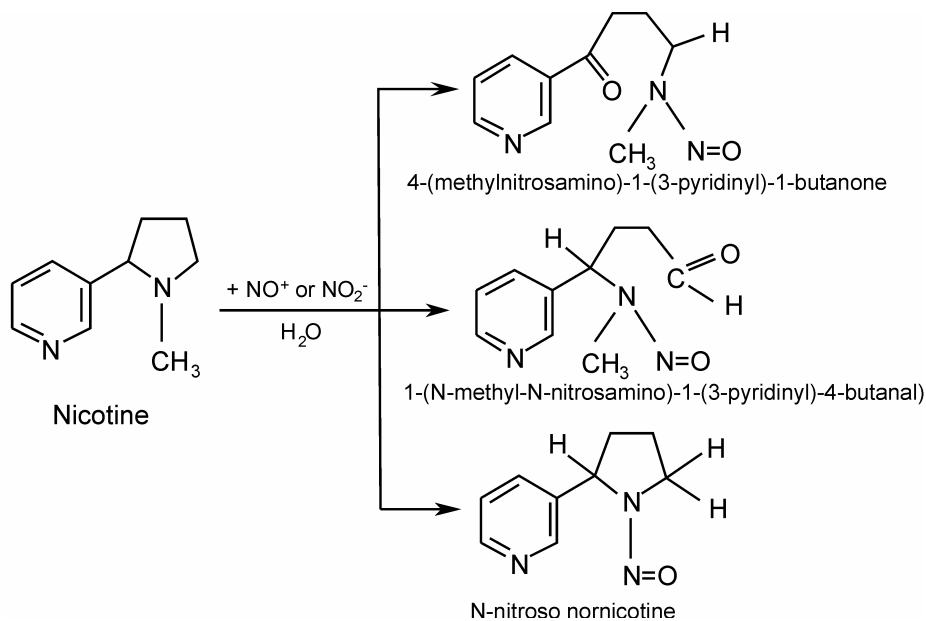
Jedną z nowych metod stosowanych do destrukcyjnego usuwania zanieczyszczeń z wody i powietrza jest proces fotokatalitycznej degradacji. Polega on głównie na utlenianiu zanieczyszczeń za pomocą rodników hydroksylowych generowanych z udziałem fotokatalizatora [2-4]. Z jego pomocą można rozkładać wiele substancji toksycznych i odpornych na biodegradację lub przekształcić je w mniej toksyczne związki [5]. W obecności powietrza w trakcie procesu fotokatalitycznego mogą również generować się tlenowe związki azotu. W ich obecności nikotyna może ulegać przekształceniu do silnie rakotwórczych nitrozoamin (rys. 1) [6-8].

Ewentualne powstawanie nitrozoamin w trakcie procesu fotokatalitycznego może podważać zasadność jego wykorzystywania w układach oczyszczania powietrza. Celem naszej pracy były badania nad fotokatalityczną degradacją nikotyny oraz próba identyfikacji wśród produktów jej rozkładu 4-(metylonitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu oraz N-nitrozo-nornikotyny.

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. J. Poniatowskiego 15, 40-055 Katowice, tel. 32 364 15 64, email: eadamek@sum.edu.pl

² Tobacco Dependence Research Unit, Queen Mary University of London, Phillipot St. 55. London

³ Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec



Rys. 1. Nitrozoaminy powstające podczas konwersji nikotyny z tlenowymi związkami azotu

Fig. 1. Nitrosamines formed during the conversion of nicotine with oxygen compounds of nitrogen

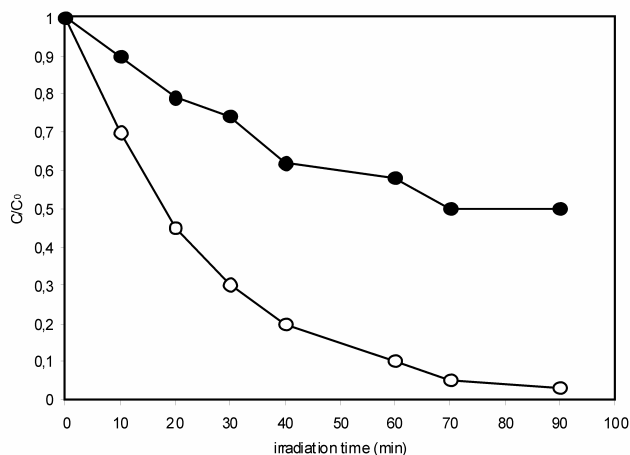
Materiały i metody

Próbki do badań przygotowywano w formie roztworu wodnego nikotyny ($0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), do którego dodawano $0,5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ TiO_2 (anataz, Riedel de Haën). Do jednej z próbek dodawano również stały NaNO_2 . Tak przygotowane mieszaniny naświetlano za pomocą świetlówek liniowych (Philips Actinic BL TL40W/10) o maksimum przy długości fali $\lambda = 366 \text{ nm}$. Proces fotokatalityczny prowadzono w otwartych, płaskich naczyniach przy swobodnym dostępie do powietrza atmosferycznego. Próbki pobrane przed rozpoczęciem oraz po określonym czasie naświetlania były odwirowywane (20 min, 4000 RPM). Następnie poddawano je analizie na chromatografii cieczowej (Agilent 1200 HPLC) wyposażonym w kolumnę HSF5 ($4,5 \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$; Supelco), sprzężonym z kwadropulowym spektrometrem masowym (TSQ Quantum Ultra triple-stage quadrupole mass spectrometer; Thermo-Finnigan, San Jose, CA). Fazę ruchomą stanowiła mieszanina metanolu (25-100%) i wodnego roztworu mrówczanu amonu ($10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Detektor pracował w trybie automatycznego wykrywania 4-(metylnitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu, wykorzystując przejście m/z z 178 na 148, oraz N-nitroso-nornikotyny, wykorzystując przejście m/z z 208 do 122 (odpowiednio dla energii zderzeń 8 i 12 eV).

Rezultaty i dyskusja

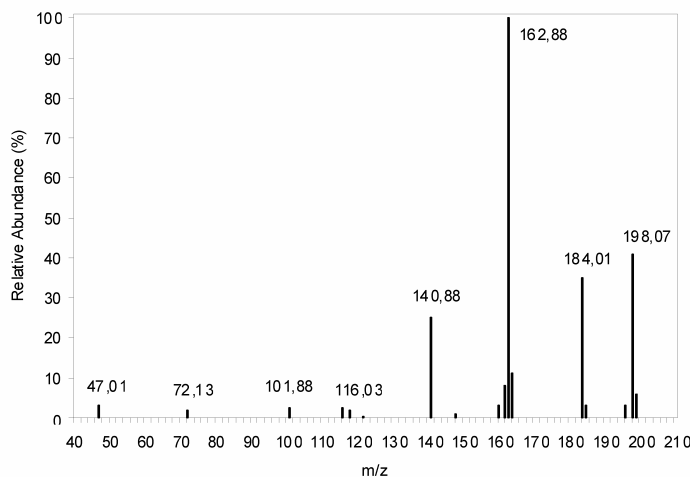
Proces fotokatalitycznej degradacji nikotyny był prowadzony w środowisku wodnym, a nie gazowym. Taka procedura miała na celu obniżenie lotności powstających

półproduktów i zwiększenie prawdopodobieństwa ich zatrzymywania w środowisku reakcji. Potwierdzono, że podczas naświetlania próbek zachodzi obniżanie stężenia zawartej w nich nikotyny, co świadczy o jej rozkładzie. Dynamikę tego procesu przedstawiono na rysunku 2. Zachodzi on znacznie szybciej w roztworach, do których nie dodawano NaNO_2 , ponieważ jony o właściwościach redukujących hamują proces fotokatalityczny [8].



Rys. 2. Dynamika degradacji nikotyny (C_0 $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) w trakcie reakcji fotokatalitycznej z TiO_2 ($0,4 \text{ g dm}^{-3}$), (●) w obecności NaNO_2 , (○) bez NaNO_2

Fig. 2. The dynamics of nicotine degradation (C_0 0.1 mmol dm^{-3}) during photocatalytic reactions with TiO_2 (0.4 g dm^{-3}), (●) in the presence of NaNO_2 , (○) without NaNO_2

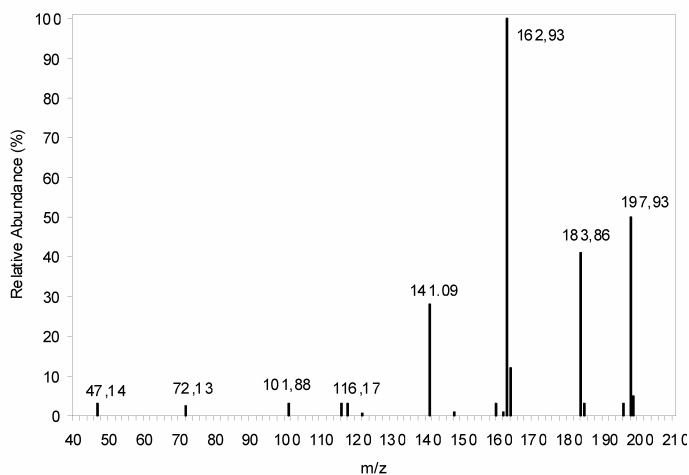


Rys. 3. Widmo MS/MS roztworu wyjściowego nikotyny

Fig. 3. The MS/MS spectrum of the initial solution of nicotine

W celu sprawdzenia, czy procesowi fotokatalitycznej degradacji nikotyny towarzyszy powstawanie nitrozoamin, porównano widma MS/MS uzyskane dla wyjściowego roztworu nikotyny (po dodaniu fotokatalizatora, ale przed rozpoczęciem naświetlania, rys. 3) oraz widma uzyskane dla próbek zawierające produkty fotokatalitycznej degradacji.

Na rysunku 4 przedstawiono widmo MS/MS roztworu uzyskanego po 20 min naświetlania próbek wzbogaconych o NaNO_2 . Obecność jonów NO_2^- z jednej strony spowolniła proces fotokatalityczny, natomiast z drugiej - zagwarantowała, że w badanym roztworze znajdują się tlenowe związki azotu niezbędne do powstawania nitrozoamin [7].

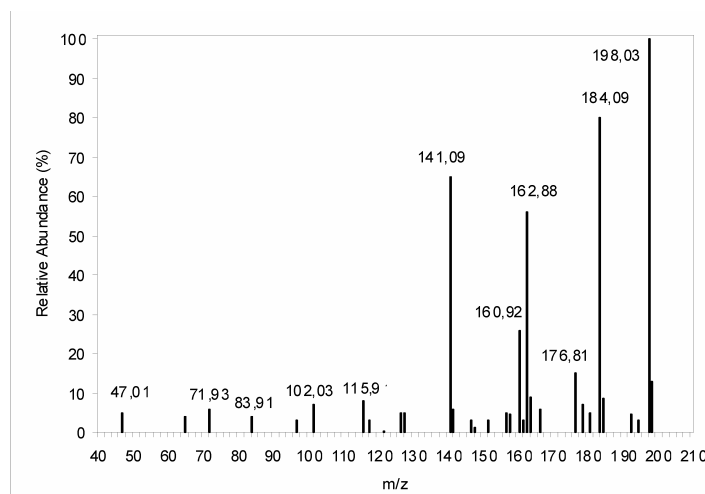


Rys. 4. Widmo MS/MS próbki zawierającej produkty fotokatalitycznej degradacji nikotyny w obecności TiO_2 i jonów NO_2^-

Fig. 4. The MS/MS spectrum of the sample containing products of photocatalytic degradation of nicotine in the presence of TiO_2 and NO_2^- ions

Porównywane widma nie wykazują istotnych różnic, co jest spowodowane niewielkim stopniem degradacji nikotyny. Istotne jest jednak, że w produktach reakcji brak jest pików odpowiadających dwóm poszukiwanym nitrozoaminom, tzn. $m/z = 122$ i 148 . Może to świadczyć, że w obecności jonów NO_2^- i ewentualnie innych tlenowych związków azotu proces fotokatalitycznej degradacji nikotyny nie prowadzi do powstania 4-(metylnitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu ani N-nitrozo-nornikotyny.

Tlenowe związki azotu mogą również powstawać w przypadku fotokatalitycznej degradacji związków organicznych zawierających atom(y) azotu w molekułe [1-3]. Możliwe jest wówczas powstawanie nitrozoamin w próbkach, do których nie dodawano azotanów, jednak przy wyższym niż poprzednio stopniu przereagowania nikotyny. Na rysunku 5 przedstawiono widmo MS/MS uzyskane dla roztworu nikotyny naświetlanego przez 60 min w obecności wyłącznie TiO_2 . Po tym czasie blisko 90% nikotyny uległo degradacji (rys. 5).



Rys. 5. Widmo MS/MS próbki zawierającej produkty fotokatalitycznej degradacji nikotyny w obecności TiO_2

Fig. 5. The MS/MS spectrum of the sample containing products of photocatalytic degradation of nicotine in the presence of TiO_2

Prezentowane widmo znacznie różni się od wyjściowego (rys. 3). Jest to spowodowane wysokim stopniem przereagowania nikotyny i stanowi dowód na to, że uległa ona transformacji do innych związków chemicznych. Niemniej, podobnie jak w poprzednim przypadku, badane widmo nie zawierało pików odpowiadających nitrozoaminom, zatem najprawdopodobniej nie istnieje ryzyko związane z ich powstawaniem w trakcie procesu fotokatalitycznego.

Wnioski

Nikotyna ulega degradacji w trakcie procesu fotokatalitycznego, a zarazem wśród produktów jej rozkładu nie stwierdzono obecności 4-(metylnitrozamino)-1-(3-pyridinyl)-1-butanonu ani N-nitrozo-nornikotyny. Na tej podstawie uznano, że proces fotokatalityczny jest metodą, która potencjalnie może być wykorzystana do degradacji zanieczyszczeń zawierających nikotynę.

Podziękowania

Praca była współfinansowana z umowy statutowej Śląskiego Uniwersytetu Medycznego, nr KNW-1-056/P/1/0

Literatura

- [1] Bezak-Mazur E, Adamczyk D. Proc ECOpole. 2010;4:307-312.
- [2] Carp O, Huisman L, Reller A. Progr Solid State Chem. 2004;32:33-177.
- [3] Fujishima A, Zang X, Tryk DA. Surf Sci Rep. 2008;63:515-582.
- [4] Ohtani B. J Photochem Photobiol C Photochem Rev. 2010;11:157-178.
- [5] Baran W, Sochacka J, Adamek E, Sobczak A, Makowski A. Ecol Chem Eng A. 2009;16:327-336.
- [6] Hecht SS, Chen Ch-HB, Orna RM, Jacobs E, Adams JD, Hoffmann D. J Org Chem. 1978;43:72-76.

- [7] Sleiman M, Gundel LA, Pankow JF, Jacob III P, Singer BC, Destailhats H. Proc. Natl Acad Sci USA. 2010;107:6576-6581.
- [8] Hecht SS, Carmella SG, Foiles PG, Murphy SE, Peterson LA. Environ Health Perspect. 1993;99:57-63.
- [9] Baran W, Makowski A, Wardas W. Inż Ochr Środow. 2003;6:75-85.

THE STUDY ON THE PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF NICOTINE

¹Department of General and Inorganic Chemistry, Silesian Medical University, Sosnowiec

²Tobacco Dependence Research Unit, Queen Mary University of London, London

³Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: The photocatalytic degradation process is one of the new and popular methods used to remove pollutants from water and air. This process is based mainly on oxidation of pollutants by highly reactive hydroxyl radicals generated on a photocatalyst surface under UV irradiation. Many highly toxic organic and resistant to biodegradation substances could undergo degradation and they may be transformed to less toxic compounds. Nicotine belongs to a group of compounds being specific toxic anthropogenic contaminants. Highly carcinogenic nitrosamines are one of the possible products of photocatalytic oxidation of nicotine. The aim of our work was to study the photocatalytic degradation of nicotine and the identification of N'-nitrosornicotine among the degradation products. The experiment was carried out in an aqueous medium, in the presence of TiO₂ suspension (0.4 g/dm³). Samples containing nicotine (0.1 mmol/dm³) or nicotine and NO₂⁻ ions were irradiated with UVA radiation ($\lambda_{max} = 366$ nm). Results of experiments were assessed on the basis of the analysis performed by HPLC/MS/MS method. It was found that during irradiation of samples containing photocatalyst the decomposition of nicotine was observed. It is important that the formation of nitrosamines was not observed in any analyzed nicotine samples.

Keywords: nicotine, nitrosamine, degradation, photocatalysis

Agnieszka BARAN¹, Czesława JASIEWICZ¹ i Marek TARNAWSKI²

WPLYW OSADÓW DENNYCH POBRANYCH ZE ZBIORNIKA BESKO NA PLON I ZAWARTOŚĆ MAKROELEMENTÓW W BIOMASIE KUKURYDZY

EFFECT OF BOTTOM SEDIMENTS FROM THE BESKO RESERVOIR ON YIELD AND CONTENT OF MACROELEMENTS IN MAIZE BIOMASS

Abstrakt: Celem doświadczenia wazonowego była ocena wpływu osadu dennego stosowanego jako dodatek do gleby lekkiej na plon i zawartość makroelementów w biomacie kukurydzy. Osad pochodził z dna zbiornika Besko, zlokalizowanego na rzece Wisłok w woj. podkarpackim. Osady denne dodano do gleby lekkiej w ilości 5, 10, 30 i 50%. Osad denny dodany do gleby lekkiej miał pozytywny wpływ na plon kukurydzy i zawartość makroelementów w kukurydzy, ale tylko w najmniejszej dawce, tj. 5%. Większe dawki osadu powodowały depresje plonowania kukurydzy.

Słowa kluczowe: osad denny, zbiornik Besko, gleba lekka, plon, kukurydza, makroelementy

Wprowadzenie

Osady denne są wydobywane w niektórych krajach (Niemcy, Holandia, Belgia, Wielka Brytania, USA) z dna rzek, zbiorników retencyjnych, kanałów, portów oraz stawów w celu utrzymania ich żeglowności, zwiększenia pojemności retencyjnej oraz poprawy walorów rekreacyjnych i estetycznych [1]. Ponieważ zjawisko zamulania i wypływania zbiorników wodnych jest nieuchronne, racjonalna wydaje się próba wykorzystania tych partii osadów, które nie zawierają szkodliwych ilości metali ciężkich, a zawartość makroelementów może wpłynąć na jakość roślin uprawianych na glebie z dodatkiem osadu dennego. Jeżeli wydobyty materiał z dna zamulonego zbiornika wodnego nie stanowi zagrożenia dla środowiska, to przyrodniczo uzasadnioną metodą zagospodarowania takiego osadu jest wykorzystanie go jako materiału strukturo- i glebotwórczego na grunty bezglebowe i nieużytki [2, 3]. Osady denne, w szczególności te, które charakteryzują się odczynem obojętnym lub zasadowym oraz dużą zawartością frakcji pylastych i ilowych, mogą być wykorzystywane do zwiększenia produktywności gleb lekkich i kwaśnych [4]. Badania nad możliwością przyrodniczego, w tym rolniczego ich wykorzystania prowadzili liczni badacze [5-12]. Celem przedstawianych badań była ocena wpływu dodatku osadu dennego do gleby lekkiej na plonowanie i zawartość makroelementów w kukurydzy.

Materiał i metodyka

Dwuletnie doświadczenie wazonowe prowadzono na glebie lekkiej o składzie granulometrycznym piasku słabogliniastego i odczynie lekko kwaśnym (tab. 1).

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, email: abaran2@ur.krakow.pl

² Katedra Inżynierii Wodnej i Geotechniki, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-059 Kraków, email: rmtarnaw@cyf-kr.edu.pl

Zbiornik składa się z dwóch części: zasadniczej na rzece Wisłok o objętości ok. 11 mln m³ i z bocznej powstałej na bocznym dopływie potoku Czernisławce o objętości ok. 3 mln m³. Korytowa czasza zbiornika silnie wcięta jest w skalisty przełom rzeki, szczególnie w bocznej odnodze. Wykonane w latach 2006-2007 pomiary wykazały nieznaczną utratę pojemności [13, 14]. W bocznej odnodze w ciągu 28-letniej eksploatacji potok zdeponował ok. 330 tys. m³ osadu. Główną część zbiornika stanowi szerzej wykształcona dolina Wisłoka. Ze względu na spadek prędkości przepływu i intensyfikację sedymentacji szczególnie narażone na zamulanie są dwie szerokie strefy zbiornika. Zmiany (obniżanie) poziomu piętrzenia przyczyniają się do powstawania łach, wysp utrwalanych sukcesją roślin łądowych. Średnie roczne zamulenie zbiornika Besko wyrażone w jednostkach objętości nie przekracza jednak 0,01 hm³ · rok⁻¹.



Rys. 1. Lokalizacja zbiornika Besko i strefy pobrania próbek osadów dennych

Fig 1. Besko water reservoir and cross-sections of collected bottom sediments

Osad zakwalifikowano do grupy utworów iłowych o odczynie zasadowym, niskiej zawartości przyswajalnego fosforu i potasu (tab. 1). Zawartość metali ciężkich w badanym osadzie dennym przedstawiono w tabeli 2. Ocenę jakości osadu dennego określono na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony [15], a sposób jego zagospodarowania ustalono na podstawie kryterium IUNG [16]. Zgodnie z ww. rozporządzeniem, stężenie metali ciężkich w badanym osadzie nie przekraczało dopuszczalnych ich zawartości dla urobku [15]. W ocenie IUNG, wyróżniającej 6-stopniową klasyfikację gleby pod względem zawartości metali ciężkich, przy uwzględnieniu odczynu i składu granulometrycznego, badany osad wykazywał naturalną zawartość Cu, Pb i Cd oraz podwyższoną Zn, Cr i Ni (tab. 2).

Wybrane właściwości gleby i osadu dennego

Tabela 1

Selected properties of soil and bottom sediment

Table 1

Komponent Component	% Udział frakcji o Ø [mm] % Share of Ø [mm] fraction			pH	C org.	N ogólny N total	P ₂ O ₅	K ₂ O
	1-0.1	0.1-0.02	< 0.02	KCl	[g · kg ⁻¹ s.m.]/ [g · kg ⁻¹ d.m.]		[mg · kg ⁻¹ s.m.]/ [mg · kg ⁻¹ d.m.]	
Gleba/Soil	78	13	9	5,9	16,0	0,4	78,7	165,9
Osad denny Bottom sediment	5	11	84	7,2	18,2	1,4	8,8	106,7

Zawartość metali ciężkich osadzie dennym

Tabela 2

Heavy metal content in bottom sediment

Table 2

Osad denny Bottom sediment	Zn	Cu	Ni	Cr	Cd	Pb
	[g · kg ⁻¹ s.m.]/[g · kg ⁻¹ d.m.]					
	116,2	30,6	49,7	55,2	0,8	41,6
IUNG	I	0	I	I	0	0
Norma [15]	<1000	<150	<75	<200	<7,5	<200

Osady denne dodano do gleby w 1 roku prowadzenia badań w ilości 5, 10, 30 i 50% osadu powietrznie suchego w stosunku do suchej masy gleby. We wszystkich obiektach zastosowano jednakowe nawożenie NPK w dawce wynoszącej odpowiednio: 1 g N, 0,4 g P i 1,1 g K na wazon (6 kg s.m. gleby). Sole mineralne w formie NH₄NO₃; KH₂PO₄ i KCl dodano jednorazowo przed siewem rośliny testowej. Rośliną testową była kukurydza (*Zea mays*) odmiany „Bora”. Zbioru rośliny testowej dokonano po 70 dniach vegetacji. Po zbiorze materiał roślinny wysuszono w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza w temp. 65°C, określając wielkość plonu suchej masy (części nadziemne i korzenie). Następnie materiał roślinny rozdrobniono w młynku laboratoryjnym i poddano analizie chemicznej. Zawartość makroelementów w materiale roślinnym oznaczono po suchej mineralizacji i roztworzeniu popiołu w HNO₃ (1:3). W uzyskanych ekstraktach stężenie potasu, magnezu, wapnia oznaczono metodą ASA, natomiast fosfor metodą ICP-EAS. Zawartość azotu oznaczono metodą destylacyjną Kjeldahla. Uzyskane wyniki opracowano statystycznie z uwzględnieniem jednoczynnikowej analizy wariancji, wykorzystując program Statistica 9.0.

Wyniki

W badaniach wykazano istotny wpływ dodatku osadu dennego do gleby na plon kukurydzy (tab. 3). Istotnie największy plon części nadziemnych oraz korzeni kukurydzy wykazano w obiekcie z 5% dodatkiem osadu dennego. Stwierdzono, że ze wzrostem dawki osadu dennego do gleby (powyżej 5%) zmniejszała się ilość uzyskanej biomasy kukurydzy. Znaczne zmniejszenie plonowania rośliny testowej zaobserwowano na obiektach z dawką osadu wynoszącą 30 i 50%. Można to tłumaczyć tym, iż wprowadzenie tak dużych ilości osadu dennego o składzie granulometrycznym ilu do gleby lekko niekorzystnie wpłynęło

na zmianę warunków powietrznych w powstałym podłożu, tj. nastąpiło zbytnie zagęszczenie i zbiecie gleby, o czym świadczy bardzo niski plon korzeni w tych obiektach.

Tabela 3

Plon suchej masy kukurydzy

Table 3

Yield of maize dry mass

Obiekt Treatment		Części nadziemne Shoots	Korzenie Roots	Plon sumaryczny Whole plant
Gleba Soil	Osad Sediment	[g · wazon ⁻¹] [g · pot ⁻¹]		
100%	0	84,1	17,4	101,5
95%	5%	92,0	18,2	110,2
90%	10%	77,5	12,5	90,0
70%	30%	58,6	7,9	66,5
50%	50%	59,0	8,2	67,2
<i>NIR</i> _{0,05} <i>LSD</i> _{0,05}		8,9	3,3	9,4

W prezentowanym doświadczeniu oceniono również wpływ dodatku osadu do gleby na zawartość makroelementów w kukurydzy (tab. 4 i 5). Zastosowane dodatki osadu do gleby lekko wpłynęły istotnie na zwiększenie zawartości azotu, potasu i wapnia oraz zmniejszenie zawartości fosforu w nadziemnej biomase kukurydzy (tab. 4). Największą zawartość azotu, potasu w częściach nadziemnych wykazano w obiekcie z 30% dodatkiem osadu, a wapnia w obiekcie z 50% dodatkiem osadu (tab. 4). Zastosowane dodatki osadu dennego do gleby lekko powodowały zwiększenie zawartości azotu, potasu, wapnia, magnezu, sodu w korzeniach kukurydzy w porównaniu do obiektu kontrolnego. Przy czym tylko zwiększenie zawartości potasu i wapnia było statystycznie istotne (tab. 5). Podobnie jak dla części nadziemnych, dodatek osadu zmniejszył zawartość fosforu w korzeniach. Oceniając rozmieszczenie badanych pierwiastków w poszczególnych częściach kukurydzy, wykazano na wszystkich obiektach doświadczalnych większą zawartość azotu, potasu i fosforu w biomase nadziemnej w porównaniu do korzeni, odwrotną zależność zaobserwowano dla zawartości wapnia, sodu i magnezu.

Tabela 4

Zawartość makroelementów w kukurydzy - części nadziemne

Table 4

Macroelement content in maize - shoots

Obiekt/Treatment		N	K	Ca	Mg	P	Na
Gleba/Soil	Osad/Sediment	[g · kg ⁻¹ s.m.]/ [g · kg ⁻¹ d.m.]					
100%	0	8,7	15,0	2,0	1,9	2,0	0,03
95%	5%	11,6	16,5	3,1	2,3	1,4	0,03
90%	10%	11,5	16,5	3,3	2,1	1,4	0,02
70%	30%	14,5	21,6	3,9	2,2	1,5	0,03
50%	50%	12,0	19,4	4,0	1,9	1,7	0,03
<i>NIR</i> _{0,05} <i>LSD</i> _{0,05}		2,2	2,7	0,6	<i>n.i.</i>	0,2	<i>n.i.</i>

n.i. - statystycznie nieistotne, statistically insignificant

Zawartość makroelementów w kukurydzy - korzenie

Tabela 5

Table 5

Macroelement content in maize - roots

Obiekt/Treatment		N	K	Ca	Mg	P	Na
Gleba/Soil	Osad/Sediment	[g · kg ⁻¹ s.m.]/[g · kg ⁻¹ d.m.]					
100%	0	8,2	3,4	3,9	2,6	1,4	0,2
95%	5%	9,9	4,0	11,0	3,5	1,0	0,3
90%	10%	9,2	3,8	10,1	3,2	1,2	0,3
70%	30%	10,0	4,7	11,0	3,1	1,2	0,4
50%	50%	10,8	5,1	10,6	3,3	1,2	0,4
<i>NIR</i> _{0,05} / <i>LSD</i> _{0,05}		<i>n.i.</i>	<i>1,1</i>	<i>4,0</i>	<i>n.i.</i>	<i>n.i.</i>	<i>n.i.</i>

n.i. - statystycznie nieistotne, statistically insignificant

W prezentowanych badaniach stwierdzono dodatni wpływ osadu dennego na produkcję biomasy, a największy plon kukurydzy uzyskano w obiekcie z najniższą dawką osadu dennego wynoszącą 5%. Większe dawki osadu dennego wpłynęły na depresję plonowania, wywołaną niekorzystnymi warunkami powietrznymi w powstałym podłożu. Podobne wyniki uzyskano w badaniach nad przyrodniczym wykorzystaniem bagrowanego osadu dennego ze zbiornika Rożnowskiego (woj. małopolskie) [17]. Autor stwierdził, że dodatek osadu do gleby bardzo kwaśnej wpływał korzystnie na ilość wytwarzanej biomasy roślin. W cytowanych badaniach największe dawki osadu, rzędu 14-16%, spowodowały wyraźne zmniejszenie plonowania roślin [17]. Foneseca i in. [7, 8] wykazali dodatni wpływ podłoża sporządzonych z gleby i osadów dennych pochodzących ze zbiorników Maranhão i Monte Novo (Portugalia), badając ich wpływ na wzrost i rozwój tulipanów oraz papryki. Badania innych autorów dotyczyły również wpływu dodatku osadu do gleby na skład chemiczny roślin [10, 12]. W prezentowanych badaniach stwierdzono, że wzrastający udział dodatku osadu dennego do gleby lekkiej wpłynął na zwiększenie zawartości potasu, wapnia, azotu oraz magnezu w biomasie kukurydzy oraz zmniejszenie zawartość fosforu. Rahman i in. [10] wykazali, że osady denne pochodzące ze stawów rybnych mogą być potencjalnym źródłem azotu, fosforu i potasu dla roślin paszowych. Autor dowiódł, że osad pochodzący ze stawów rybnych dostarczał około 62% N, 67% przyswajalnego P i 64% przyswajalnego K dla roślin.

Wnioski

1. Osad denny dodany do gleby lekkiej miał pozytywny wpływ na plon biomasy kukurydzy i zawartość makroelementów, ale tylko w najmniejszej dawce, tj. 5%. Większe dawki osadu powodowały depresję plonowania kukurydzy.
2. Badany osad denny ze względu na duży udział w jego składzie części ilastych, zasadowy odczyn może być stosowany jako dodatek do gleb lekkich i kwaśnych w celu poprawy ich właściwości, jednak w niewielkich dawkach do 5%. Większe dawki osadu mogą być stosowane w rekultywacji jako materiał strukturo- i glebotwórczy na grunty bezglebowe.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2009-2012. Grant badawczy nr N N305 295037- G1735/KIWiG/09-12 - „Ocena możliwości rolniczego wykorzystania zbiornikowych osadów dennych”.

Literatura

- [1] Popenda A, Malina G, Siedlicka E. *Ochr Środow i Zasob Natural*. 2007;32:246-252.
- [2] Kostecki M. *Zabrze: Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN*; 2003.
- [3] Pelczar J, Loska K, Maleniu E. *Arch Ochr Środow*. 1998;23(3):93-101.
- [4] Baran A, Jasiewicz C, Tarnawski M. *Ecol Chem Eng*. 2010;17(12):1553-1561
- [5] Niedźwiecki E, Van Chinh T. *Polish J Soil Sci*. 1991;24(2):153-159.
- [6] Niedźwiecki E, Van Chinh T, Bogda A, Chodak T. *Zesz Probl Post Nauk Rol*. 1995;418: 823-827.
- [7] Fonseca RM, Barriga F, Fyfe WS. In: Frago MAC, Van Beusichen ML, editors. *Optimization and Plant Nutrition, Plan and Soil*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, Special Volume. 1993; 665-671.
- [8] Fonseca RM, Barriga F, Fyfe WS. *Episodes*. 1998;21(4):218-224.
- [9] Fonseca RM, Barriga F, Fyfe WS. *Proceeding: Int Symposium of the Kanazawa University 21 st-Century COE Program*. 2003;1:55-62.
- [10] Rahman M, Yakupitiyage A, Ranamukhaarachchi SL. *Thammasat Int J Sci Technol*. 2004;9(4):1-10.
- [11] Wiśniowska-Kielian B, Niemiec M. *Ecol Chem Eng*. 2007;14(5-6):581-589.
- [12] Jasiewicz Cz, Baran A, Tarnawski M. *J Elementology*. 2010;15(2):281-291.
- [13] Madeyski M, Tarnawski M. *Infrastruk i Ekol Terenów Wiejskich*. 2007a;4(1):111-119.
- [14] Madeyski M, Tarnawski M. *Proceeding: Intl Conf Erosion and torrent control as a factor in sustainable river basin management*. Belgrade - Serbia: 2007; Full text on CD.
- [15] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 w sprawie rodzaju oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. *DzU* 2002, nr 55, poz. 498.
- [16] Kabata-Pendias A, Piotrowska M, Motowicka-Terelak T, Maliszewska-Kordybach T, Filipiak K., Krakowiak A, et al. *Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb - metale ciężkie, siarka i WWA*. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska. Warszawa: Bibliot Monit Środ. 1995.
- [17] Niemiec M. *Praca doktorska*. AR w Krakowie; 2006; 198 s.

EFFECT OF BOTTOM SEDIMENTS FROM THE BESKO RESERVOIR ON YIELD AND CONTENT OF MACROELEMENTS IN MAIZE BIOMASS

¹ Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Agriculture in Krakow

² Department of Water Engineering and Geotechnics, University of Agriculture in Krakow

Abstract: The pot experiment aimed at an assessment of the effect of bottom sediment, used as a supplement to the light soil, on the yield and contents of macroelements in maize biomass. The bottom deposit originated from a Besko dam reservoir (Poland, Podkarpacie Region). The bottom sediments were added to light soil in the amount of 5, 10, 30 and 50%. Bottom sediment added to the sandy soil had a positive effect on yield of maize and content of macroelements but only at the lowest dose - 5%. Higher doses caused depression sediment yield of maize.

Keywords: bottom sediment, Besko reservoir, light soil, yield, maize, macroelements

Krzysztof FRĄCZEK¹, Helena BIS¹, Jacek GRZYB¹, Dariusz ROPEK²
i Jerzy WIECZOREK³

WYSTĘPOWANIE GRZYBÓW TOKSYNOTWÓRCZYCH I PATOGENNYCH NA POWIERZCHNI NASION ORAZ BULW ROŚLIN ROLNICZYCH UPRAWIANYCH W OKOLICY SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH

OCCURRENCE OF TOXIN FORMING AND PATHOGENIC FUNGI ON THE SURFACE OF SEEDS AND TUBERS OF PLANTS CULTIVATED IN THE VICINITY OF MUNICIPAL LANDFILL SITE

Abstrakt: Badania związane z tematem pracy prowadzono w warunkach doświadczenia polowego założonego w sąsiedztwie składowiska komunalnego w Tarnowie. Próbkę nasion pszenicy i bobiku oraz bulw ziemniaka do badań pobierano w okresie zbioru plonów (w latach 2006 i 2007), z poletek doświadczalnych położonych z każdej strony od badanego obiektu, w dwóch strefach 50-200 i 250-500 metrów od jego granic. Jak wynika z uzyskanych danych, występowanie najwyższej średniej liczebności grzybów mikroskopowych - *Micromycetes* odnotowano na powierzchni bulw ziemniaków 382 jtk/g⁻¹ suchej masy (min 10 - max 1100 jtk/g⁻¹), a najniższej na nasionach pszenicy 201 jtk/g⁻¹ (min 10 - max 900 jtk/g⁻¹). Wśród wyizolowanych grzybów pleśniowych stwierdzono szczepy potencjalnie toksynotwórcze np.: *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus*, *Fusarium graminearum*, *Penicillium rugulosum* czy *Trichoderma viride*. Najsilniejszym działaniem fitotoksycznym odznaczały się szczepy: *Alternaria alternata*, *Penicillium rubum* i *Penicillium lanosum* (wyizolowane z bulw ziemniaków), a najslabszym działaniem szczepy *Alternaria alternata* i *Fusarium oxysporum* (wyizolowane z nasion pszenicy). Choroby grzybowe atakujące nasiona i bulwy występowały w największym nasileniu na roślinach uprawianych na terenie zrehabilitowanego sektora oraz w bezpośrednim sąsiedztwie czynnego sektora składowiska.

Słowa kluczowe: grzyby toksynotwórcze, składowisko odpadów komunalnych, bulwy ziemniaka, ziarno pszenicy
jarej

Wprowadzenie

Składowiska odpadów komunalnych lokalizowane są poza terenem zabudowanym. Powoduje to, że w wielu przypadkach znajdują się one w pobliżu pól uprawnych. Z terenu składowiska emitowane są znaczne ilości szkodliwych związków, takich jak: pyły wzbogacone w metale ciężkie, związki organiczne, związki nieorganiczne azotu, siarki, węgla i inne, a także bioaerozole, które w swoim składzie mogą zawierać grzyby i ich wtórne metabolity zwane mikotoksynami [1]. Są to najczęściej niskocząsteczkowe substancje, w stosunku do których organizm nie może wytworzyć żadnych przeciwciał. Większość z nich jest stabilna w środowisku naturalnym i zabiegi fizyczne nie powodują ich degradacji [2]. Obok działania toksycznego, związki te wykazują również właściwości rakotwórcze, mutagenne, teratogenne i estrogenne, a ich szkodliwe działanie stwierdza się już w przypadku występowania w niewielkich stężeniach. Substancje te mogą powstawać

¹ Katedra Mikrobiologii, Uniwersytet Rolniczy, al. A. Mickiewicza 24/28, 30-058 Kraków, email: rfracze@cyf-kr.edu.pl

² Katedra Ochrony Środowiska Rolniczego, Uniwersytet Rolniczy, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 44 02, email: rropek@cyf-kr.edu.pl

³ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 43 49, email: rrwieczo@cyf-kr.edu.pl

w wielu produktach rolnych. Według niektórych danych, nawet 25% płodów rolnych na naszej planecie jest skażonych mikotoksynami [3]. Stąd też celem niniejszej pracy było poznanie składu potencjalnie toksynotwórczych grzybów pleśniowych - *Micromycetes* i patogennych wyizolowanych z powierzchni nasion oraz bulw roślin rolniczych uprawianych w okolicy składowiska komunalnego oraz sprawdzenie fitotoksyczności ich metabolitów.

Materiał i metody

Badania terenowe prowadzono w latach 2006-2007 w sąsiedztwie składowiska odpadów komunalnych w Tarnowie. Z każdej strony od badanego obiektu w dwóch strefach 50-200 i 250-500 metrów od jego granic wyznaczono 8 stanowisk badawczych, w których założono poletka doświadczalne. Dodatkowy punkt dziewiąty zlokalizowano na terenie sektora zrehabilitowanego składowiska odpadów. Każde poletko podzielono na mikropoletka o powierzchni 25 m². Doświadczenie założono w czterech powtórzeniach. We wszystkich punktach wysiano i wysadzono te same odmiany roślin uprawnych przy zastosowaniu tej samej agrotechniki. Na poletkach wysiano bobik odmiany Nadwiślański, pszenicę jarą odmiany Żura oraz wysadzono ziemniaki odmiany Kuklik.

Próbki nasion pszenicy i bobiku oraz bulw ziemniaka do badań pobierano z każdego mikropoletka jednorazowo w latach 2006 i 2007 w okresie zbioru plonów. Pobrane próbki przewożono do laboratorium mikrobiologicznego Katedry Mikrobiologii Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie, gdzie wykonano średnie próbki zbiorcze z danego poletka doświadczalnego i następnie przeprowadzono analizy mykologiczne metodą posiewu rozcieńczeń. Hodowlę grzybów prowadzono na podłożu Malt Extract Agar (MEA, Difco) w temperaturze 28°C przez 5 dni. Po okresie inkubacji liczbę jednostek tworzących kolonie jtk (*colony forming units*) przeliczono na jeden gram suchej masy nasion i bulw ziemniaka. Identyfikacja grzybów dokonywana była na podstawie analizy makro- i mikroskopowych cech kolonii, korzystając z dostępnych kluczy taksonomicznych [4-7]. Po oznaczeniu przynależności systematycznej wyizolowanych gatunków grzybów gatunki potencjalnie toksynotwórcze przeszczepiano na płynne podłoże Eldrige'a, chcąc stwierdzić fitotoksyczność ich metabolitów. Zdolność tę określono, przeprowadzając test biologiczny z nasionami zielonego groszku [8]. Hodowlę tych szczepów prowadzono w temperaturze pokojowej przez 14 dni na 100 cm³ płynnego podłoża w kolkach Erlenmayera. Jako rośliny testowej użyto nasion zielonego grochu o numerze serii 1567 TB („POLAN” Krakowska Hodowla i nasiennictwo Ogrodnicze sp. z o.o.) o sprawdzonej szybkości i zdolności kiełkowania. Nasiona groszku moczone przez 24 godziny w przygotowanym uprzednio płynie pohodowlanym, a następnie wysiewano na płytki wyłożone wilgotną watą. Kontrolę stanowiły nasiona groszku moczone w 25% roztworze wodnym pożywki i wysiewane w ten sam sposób. Działanie metabolitów przyjmowano za fitotoksyczne, gdy spowodowały zahamowanie energii kiełkowania i zdolności kiełkowania nasion grochu powyżej 30% w stosunku do kontroli.

W celu zbadania zdrowotności nasion i bulw roślin uprawnych z każdego poletka pobierano próbkę nasion lub bulw. W przypadku nasion bobiku i pszenicy jarej do analizy pobierano po 100 nasion z każdego poletka. Natomiast w przypadku ziemniaka z każdego

poletka pobierano do analizy po 25 bulw. Następnie oceniano procent nasion i bulw z objawami porażenia przez patogeny grzybowe.

Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono duże zróżnicowanie grzybów mikroskopowych - *Micromycetes* na powierzchni nasion pszenicy, bobiku oraz bulwach ziemniaka. Analizując ilościowo występowanie grzybów, można stwierdzić, że ich liczba na nasionach pszenicy wahała się od 50 do 900, nasionach bobiku od 10 do 1000, a na bulwach ziemniaków od 60 do 1100 jtk/g⁻¹ suchej masy. W okresie prowadzonego doświadczenia maksymalną liczbę grzybów stwierdzono na bulwach ziemniaków uprawianych na poletku położonym na północ od składowiska. Natomiast najniższą liczbę grzybów przypadającą na g⁻¹ suchej masy nasion lub bulw oznaczono w próbce bobiku pobranej z poletka położonego w części zreakultuowanej składowiska. Porównując średnie liczebności grzybów pomiędzy badanymi nasionami i bulwami, zaobserwowano, że największe różnice występowały między bulwami ziemniaka (382 jtk/g⁻¹) a nasionami bobiku (201 jtk/g⁻¹) - tabela 1. Można przypuszczać, że uprawiane rośliny wywierały selekcyjną wpływ na skład ilościowy mikroflory badanych nasion i bulw [9].

Tabela 1

Liczebność grzybów na powierzchni nasion pszenicy i bobiku oraz bulw ziemniaka

Table 1

Number of fungi on wheat and field bean seeds and potato tuber surface

Stanowisko	Lokalizacja poletek względem składowiska		[cfu·g ⁻¹ s.m.]		
	Kierunek	Strefa [metry]	Ziemniak	Pszenica	Bobik
W I	Zachód/West	Do 250	460	300	400
W II	Zachód/West	250-500	400	900	300
N I	Północ/North	Do 250	120	100	245
N II	Północ/North	250-500	165	200	100
E I	Wschód/East	Do 250	300	110	1000
E II	Wschód/East	250-500	1100	80	150
S I	Południe/South	Do 250	100	80	180
S II	Południe/South	250-500	320	60	700
Z	Sektor zreakultuowany	0	565	100	150

Z powierzchni nasion i bulw wyizolowano przedstawicieli grzybów z klasy *Phycomycetes*, *Ascomycetes* i *Deuteromycetes* (tab. 2). Oznaczono w sumie 29 gatunków grzybów należących do 14 rodzajów. Wśród nich najliczniej reprezentowane były grzyby z rodzajów *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Penicillium* i *Verticillium*. Najbardziej zróżnicowaną pod względem składu gatunkowego mikoflorę zaobserwowano na powierzchni bulw ziemniaka, a najmniej liczną na nasionach bobiku, bez względu na pochodzenie próbki. Wśród wyizolowanych grzybów pleśniowych stwierdzono również szczepy potencjalnie toksynotwórcze [2]. Rozpatrując ich udział w ogólnej liczbie wyizolowanych grzybów, należy zauważyć, że na powierzchni bulw ziemniaka stwierdzono szczepy 6 gatunków grzybów (25%), na nasionach pszenicy

5 gatunków (26,3%), a bobiku 9 gatunków (52,9%). Mikoflora nasion pszenicy jarej i bobiku oraz bulw ziemniaka obejmowała również gatunki powodujące choroby roślin z rodzajów *Alternari* i *Fusarium*.

Tabela 2

Wyizolowane gatunki grzybów (*Micromycetes*) z powierzchni nasion pszenicy i bobiku oraz bulw ziemniaka

Table 2

Isolated fungi (*Micromycetes*) from wheat and field bean seeds and potato tuber surface

Lp.	Gatunek grzyba	Rośliny uprawne		
		Ziemniak	Pszenica	Bobik
1	<i>Absidia glauca</i> , Hagem	+	-	+
2	<i>Alternaria alternata</i> (Fr.) Keissl	+	+	+
3	<i>Alternaria geophila</i> , Daszewska	+	+	-
4	<i>Alternaria tenuissima</i> , Wiltshire	-	+	+
5	<i>Aspergillus flavus</i> , Link	-	+	+
6	<i>Aspergillus niger</i> , van Thieghen	+	+	+
7	<i>Aspergillus ochraceus</i> , Wilh.	+	-	+
8	<i>Botrytis cinerea</i> , Pers. Ex Fr.	+	+	-
9	<i>Cladosporium cladosporioides</i> , de Vries	+	+	+
10	<i>Cladosporium herbarium</i> , Link	+	+	+
11	<i>Fusarium graminearum</i> , Schwabe	+	-	+
12	<i>Fusarium sporotrichioides</i> , Cesati	-	+	-
13	<i>Fusarium oxysporum</i> , Schlecht	-	+	+
14	<i>Fusarium sp.</i>	+	-	-
15	<i>Fusidium sp.</i>	+	-	+
16	<i>Humicola grisea</i> , Traen	+	-	+
17	<i>Mucor hiemalis</i> , Wehmer	+	+	+
18	<i>Penicillium lanosum</i> , Westling	+	-	-
19	<i>Penicillium notatum</i> , Westling	+	-	+
20	<i>Penicillium patulum</i> , Bain	-	-	+
21	<i>Penicillium rubrum</i> , Stoll	+	-	-
22	<i>Penicillium rugulosum</i> , Thom	-	-	+
23	<i>Penicillium sp.</i>	-	+	-
24	<i>Rhizopus sp.</i>	+	+	+
25	<i>Trichoderma viride</i> , Pres et Fr.	-	-	+
26	<i>Verticillium chlamyosporium</i> , Godd.	+	+	-
27	<i>Verticillium glaucum</i> , Bonorden	+	-	+
28	<i>Verticillium cellulosae</i> , Daszewska	+	-	-
29	<i>Zygorrhynchus heterogamus</i> , Vuill	+	-	+
Razem		24	19	17

☐ - toksynotwórcze szczepy wyizolowanych grzybów

Toksyczne metabolity szczepów grzybów wyizolowanych z bulw ziemniaka powodowały zmniejszenie szybkości kiełkowania nasion zielonego groszku w granicach 49-94%, a zdolności kiełkowania od 44 do 88% (tab. 3). Toksyczne metabolity grzybów wyizolowanych z powierzchni nasion pszenicy hamowały szybkość kiełkowania nasion w granicach 31-81%, a zdolność kiełkowania nasion od 27 do 74%, natomiast metabolity

grzybów potencjalnie toksynotwórczych wyizolowanych z nasion bobiku zmniejszały szybkość hamowania nasion rośliny testowej w granicach od 52 do 83%, a zdolność kiełkowania od 43 do 74%.

Tabela 3

Wpływ metabolitów grzybów toksynotwórczych na kiełkowanie nasion zielonego groszku

Table 3

The effect of metabolites of toxin forming fungi on the germination ability of pea seeds

Grzyby toksynotwórcze	Rośliny uprawne					
	Ziemniak		Bobik		Pszenvica	
	a*	b**	a	b	a	b
<i>Alternaria alternata</i> (Fr.) Keissl.	88	84	52	43	39	27
<i>Aspergillus flavus</i> Link.	-	-	74	65	81	74
<i>Aspergillus ochraceus</i> , Whil.	81	79	72	69	-	-
<i>Cladosporium cladosporioides</i> , de Vries	69	59	65	60	63	57
<i>Fusarium graminearum</i> Schwabe	49	44	83	74	-	-
<i>Fusarium oxysporum</i> , Schlecht	-	-	78	69	31	28
<i>Fusarium sporotrichioides</i> , Sherb.	-	-	-	-	63	59
<i>Penicillium lanosum</i> , Westling	94	88				
<i>Penicillium patulum</i> , Bain	-	-	59	52	-	-
<i>Penicillium rubum</i> Stoll	92	87	-	-	-	-
<i>Penicillium rugulosum</i> , Thom	-	-	68	64	-	-
<i>Trichoderma viride</i> , Pers et Fr.	-	-	73	62	-	-

*a - zmniejszenie szybkości kiełkowania nasion [%]

**b - zmniejszenie zdolności kiełkowania nasion [%]

Tabela 4

Procentowy udział bulw i nasion porażonych przez choroby grzybowe

Table 4

Percentage of seeds and tubers infected with fungal diseases

Stanowisko	Lokalizacja poletek względem składowiska		Procent porażonych nasion		
	Kierunek	Strefa [metry]	Ziemniak	Pszenvica	Bobik
W I	Zachód	Do 250	6,5	2,5	7,0
W II	Zachód	250-500	6,6	1,9	5,0
N I	Północ	Do 250	13,3	3,5	12,9
N II	Północ	250-500	10,9	4,3	9,5
E I	Wschód	Do 250	12,0	6,4	13,6
E II	Wschód	250-500	12,3	5,1	11,5
S I	Południe	Do 250	7,5	3,5	13,8
S II	Południe	250-500	7,3	3,4	9,9
Z	Sektor zrekultywowany	0	15,8	5,1	15,6

Nasiona bobiku i pszenicy jarej oraz bulwy ziemniaka były porażane przez patogeny grzybowe (tab. 4). Są to przede wszystkim przedstawiciele z klasy *Deuteromycetes*, wśród których stwierdzono gatunki zaliczane do potencjalnie toksynotwórczych [10]. W przypadku ziemniaka największy procent porażonych przez choroby grzybowe bulw zaobserwowano na poletkach zlokalizowanych na terenie zrekultywowanego sektora. Znaczny odsetek porażonych bulw był również na poletkach, które były zlokalizowane po wschodniej i północnej stronie składowiska, a więc najbliższej czynnego sektora. Podobne

zależności zaobserwowano w przypadku występowania chorób grzybowych na nasionach bobiku i pszenicy jarej. Nie stwierdzono zależności pomiędzy występowaniem objawów chorób grzybowych na nasionach i bulwach a liczebnością izolowanych z ich powierzchni grzybów.

Wnioski

1. Na powierzchni nasion pszenicy, bobiku oraz bulw ziemniaka stwierdzono występowanie grzybów potencjalnie toksynotwórczych.
2. Z przebadanych w teście biologicznym szczepów gatunków potencjalnie toksynotwórczych ponad połowa okazała się szczepami toksycznymi.
3. Najsilniejszym działaniem fitotoksycznym odznaczały się szczepy: *Alternaria alternata*, *Penicillium rubum* i *Penicillium lanosum*, które wyizolowano z bulw ziemniaków.
4. Nasiona pszenicy i bobiku oraz bulwy ziemniaka były najczęściej porażane przez choroby grzybowe na poletkach zlokalizowanych na terenie zrehabilitowanego sektora składowiska oraz w jego bezpośrednim sąsiedztwie.

Literatura

- [1] Wiszniewska M, Walusiak J, Gutarowska B, Żakowska Z, Pałczyński C. Grzyby pleśniowe w środowisku komunalnym i w miejscu pracy - istotne zagrożenie zdrowotne. *Medycyna Praca*. 2004;55(3):257-266.
- [2] Grajewski J. Mikotoksyny i mikotoksykozy zagrożeniem dla człowieka i zwierząt. In: Grajewski J, editor. *Mikotoksyny i grzyby pleśniowe - zagrożenia dla człowieka i zwierząt*. Bydgoszcz: Wyd UKW; 2006;117-147.
- [3] Czerwiecki L. Mikotoksyny i pleśnie - zagrożenie jakości zdrowotnej ziarna zbóż i ich przetworów oraz pieczywa. *Przegląd Zbożowo-Młynarski*. 2005;8:11-13.
- [4] Raper KB, Thom C, Fennel D. *A manual of the Penicillia*. Baltimore: The Williams & Wilkins Company; 1949.
- [5] Raper KB, Fennel DI. *The genus Aspergillus*. Baltimore: The Williams & Wilkins Company; 1965.
- [6] Fassati O. *Grzyby mikroskopowe w mikrobiologii technicznej*. Warszawa: WNT; 1983.
- [7] Samson R, Frisvad J. *Penicillium subgenus Penicillium; new taxonomic schemes, mycotoxins and other extrolites*. *Stud. Mycol*. 2004;49:1-257.
- [8] Mirczink TG. O gribach obustwliwajuszczich toksicznost diernowo podzolistnoj poczwy rozlicznoj stiepieni okulturiennosti. *Mikrobiologia*. 1957;26:78-86.
- [9] Bis H, Marcinowska K, Zając T. Wpływ różnych przedplonów na występowanie grzybów toksynotwórczych w ryzosferze pszenicy ozimej i pszenicy jarej uprawianej w Prusach koło Krakowa. *Acta Agraria et Silvestria Ser Agraria*. 2005;XLV:19-25.
- [10] Bis H, Frączek K, Mędreła-Kuder E. Produkcja mikotoksyn przez grzyby wyizolowane z warzyw okopowych. *Nauka Przyroda Technologie*. 2010;4:6:69.

OCCURRENCE OF TOXIN FORMING AND PATHOGENIC FUNGI ON THE SURFACE OF SEEDS AND TUBERS OF PLANTS CULTIVATED IN THE VICINITY OF MUNICIPAL LANDFILL SITE

¹Department of Microbiology

²Department of Agricultural Environment Protection

³Department of Agricultural and Environmental Chemistry

University of Agriculture in Krakow

Abstract: The investigation was carried out as a field experiment in the vicinity of municipal landfill site in Tarnow. Samples of spring wheat seeds and potato tubers were taken at the harvest time (in 2006 and 2007), from plots located on each side of landfill site in two zones: up to 250 m and 250-500 m from its boundaries. Considering the results of the research on the occurrence of *Micromycetes* it was found that the highest number of these microorganisms was on the surface of potato tubers - 382 cfu·g⁻¹ d. m. (min 10 - max 1100 cfu·g⁻¹), and the lowest on spring wheat seeds 201 cfu·g⁻¹ (min 10 - max 900 cfu·g⁻¹). Among isolated molds were potentially toxin forming strains eg *Alternaria alternata*, *Aspergillus flavus*, *Fusarium graminearum*, *Penicillium rugulosum* and *Trichoderma viride*. The most toxic were strains of *Alternaria alternata*, *Penicillium rubum* and *Penicillium lanosum* - isolated from potato tubers, and the least toxic were strains of *Alternaria alternata* and *Fusarium oxysporum* - isolated from spring wheat seeds. Fungal diseases of seeds and tubers predominated on plants cultivated on plots located in the area of reclaimed sector and in the vicinity of active sector of landfill site.

Keywords: toxins producing fungi, municipal landfill site, potato tubers, spring wheat seeds

Anna FURMAŃCZUK¹

REAKCJA APARATU FOTOSYNTETYCZNEGO FASOLI SZPARAGOWEJ NA NADMIAR KOBALTU W PODŁOŻU

RESPONSE OF THE PHOTOSYNTHETIC APPARATUS OF STRING-BEAN TO COBALT EXCESS IN THE SUBSTRATE

Abstrakt: Celem pracy było zbadanie wpływu nadmiaru kobaltu w podłożu na te parametry aparatu fotosyntetycznego fasoli szparagowej odmiany Dakota, które w fizjologii stresu przyjmowane są jako miara stresu abiotycznego. Uprawę fasoli przeprowadzono w kulturach wazonowych, w fitotronie. Kobalt zastosowano w formie $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w stężeniach 20, 40, 60 i 80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby o pH 6,7. W początkowej fazie kwitnienia roślin wykonano pomiary przewodności szparkowej, intensywności fotosyntezy netto oraz kinetyki indukcji fluorescencji chlorofilu *a* w liściach będących w stacjonarnej (końcowej) fazie wzrostu. Następnie w liściach tych oznaczono zawartość chlorofilu. Wyniki badań wykazały, że kobalt w zastosowanych w doświadczeniu stężeniach obniża zawartość chlorofilu w stopniu większym chlorofilu *a* niż *b*. Ponadto, zmniejsza przewodność szparkową dla gazów, sprawność fotochemiczną PSII (F_v/F_m) i efektywność kompleksu wydzielania tlenu (F_v/F_0). Obniża także intensywność fotosyntezy netto oraz istotnie redukuje zarówno plon biologiczny, jak i użytkowy fasoli. Kierunek zmian wszystkich oznaczanych parametrów aparatu fotosyntetycznego oraz redukcja plonu wskazywały, że kobalt w zastosowanych stężeniach jest czynnikiem stresogennym dla roślin fasoli szparagowej odmiany Dakota.

Słowa kluczowe: fluorescencja chlorofilu *a*, fotosynteza, rośliny strączkowe, przewodność szparkowa liścia, toksyczność kobaltu

Wprowadzenie

Kobalt jest pierwiastkiem niezbędnym w rozwoju roślin motylkowatych [1-5]. Wchodzi on bowiem w skład kobalaminy (witaminy B₁₂), będącej składnikiem systemu wiązania wolnego azotu. Ponadto, pierwiastek ten stymuluje infekcyjność i nodulację korzeni oraz sprawność wiązania N₂. Kobalt korzystnie wpływa również na skład chemiczny i sprawność fizjologiczną aparatu fotosyntetycznego [1-3, 6]. Stymuluje wzrost oraz plonowanie roślin [4, 6].

Z dotychczasowych badań wiadomo, że fizjologiczna aktywność kobaltu uzależniona jest od jego stężenia w roślinach; w stężeniach niskich pełni on rolę stymulatora procesów fizjologicznych, w tym procesu fotosyntezy, natomiast w stężeniach wysokich wykazuje działanie toksyczne [4, 7]. Toksyczny wpływ kobaltu na aparat fotosyntetyczny roślin jest wielokierunkowy [2, 4, 7-9]. Pierwiastek ten redukuje powierzchnię asymilacyjną i dezintegruje strukturę aparatu fotosyntetycznego roślin, obniża zawartość barwników asymilacyjnych oraz zaburza przebieg reakcji fotochemicznych i biochemicznych fotosyntezy. W konsekwencji zmniejsza intensywność tego procesu oraz produktywność fotosyntetyczną i plonowanie roślin.

W niniejszej pracy przedstawiono wpływ nadmiaru kobaltu w podłożu na zawartość chlorofilu oraz sprawność fizjologiczną aparatu fotosyntetycznego fasoli szparagowej

¹ Zakład Biologii Roślin, Wydział Nauk Rolniczych w Zamościu, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Szczepkowska 102, 22-400 Zamość, tel. 84 677 27 66, email: anna.furmanczuk@up.lublin.pl

odmiany Dakota, którą oceniono na podstawie niektórych parametrów fluorescencji chlorofilu *a*, przewodności szparkowej i intensywności fotosyntezy netto.

Materiał i metody

Doświadczenia przeprowadzono w kulturach wazonowych na czystym chemicznie, gruboziarnistym piasku (3 kg/wazon), do którego dodano pożywki Tolley-Henry i Rappera bez azotu [10]. Nasiona fasoli szparagowej odmiany Dakota przed wysiewem zaprawiano nitraginą uzyskaną z Katedry Mikrobiologii IUNG w Puławach. Kobalt zastosowano doglebowo w postaci $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w dawkach 20, 40, 60 i 80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby. Odczyn gleby utrzymano na poziomie pH 6,7, a pojemność wodną na poziomie 65% ppw. Doświadczenia przeprowadzono w fitotronie (temp. 20°C, W = 75%, intensywność światła w zakresie FAR = 170 $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

W początkowym okresie kwitnienia roślin zmierzono przewodność szparkową liści dla gazów oraz intensywność fotosyntezy netto przy udziale aparatu LI-COR model LI-6200. Następnie zmierzono niektóre parametry indukowanej fluorescencji chlorofilu *a* przy użyciu fluorymetru PAM 2000. Oznaczono F_0 , F_m , F_v , F_v/F_m i F_v/F_0 , czyli odpowiednio fluorescencję początkową, maksymalną, zmienną, wskaźnik sprawności fotochemicznej PSII oraz wskaźnik efektywności kompleksu wydzielania tlenu. Definicje oraz wzory tych parametrów i wskaźników fluorescencji chlorofilu *a* szczegółowo są przedstawione w publikacjach autorstwa Öquist i Wass [11], Baker i in. [12] oraz Lawson i in. [13]. Wszystkie pomiary wykonano w stacjonarnej (końcowej) fazie wzrostu liścia. Następnie liście te zebrano i oznaczono w nich zawartość chlorofilu według metody Arnona [14]. W okresie dojrzałości konsumpcyjnej badanej odmiany fasoli oznaczono metodą wagową plon świeżej masy strąków, a metodą suszarkowo-wagową plon suchej masy całych roślin.

Wyniki pomiarów poddano analizie statystycznej, a w przypadku stwierdzenia istotnych różnic obliczono wartość półprzedziału ufności Tukeya określoną w pracy jako najmniejsza istotna różnica (NIR).

Wyniki i dyskusja

W warunkach nadmiaru kobaltu w podłożu zanotowano istotne zmiany parametrów indukowanej fluorescencji chlorofilu *a* w liściach fasoli szparagowej odmiany Dakota (tab. 1), które wskazują na zakłócenie fotosyntezy na etapie reakcji pierwotnych tego procesu. Według Karuse i Weis [15], parametry indukcji fluorescencji chlorofilu *a* pozwalają określić prawidłowość i sprawność przebiegu pierwotnych reakcji fotosyntezy *in vivo* [16]. Pozwalają także na bezinwazyjne badania wpływu czynników stresowych, w tym metali ciężkich, na przebieg fotosyntezy [16-19].

Wraz ze wzrostem stężenia kobaltu w podłożu sukcesywnie zwiększały się wartości fluorescencji zerowej (początkowej) F_0 (tab. 1). Z literatury wiadomo, że F_0 jest związana z wydajnością przekazywania energii z barwnikowo-białkowego kompleksu antenowego zbierającego światło do centrum reakcji PSII [12, 13, 15]. Wzrost wartości tego parametru, wywołany najczęściej czynnikami stresowymi, świadczy o obniżeniu tej wydajności.

Współczynnik F_v/F_m jest miarą wydajności utylizacji światła w pierwotnych reakcjach fotosyntezy, a jego wartość jest proporcjonalna do wydajności kwantowej reakcji fotochemicznych PSII [12, 13]. Dla zdrowych liści większości gatunków roślin

nacyniowych wartość współczynnika F_v/F_m wynosi ok. 0,832 [20]. Obniżenie tej wartości (proporcjonalnie do wydajności kwantowej) świadczy o obniżeniu sprawności PSII. Zanotowana wartość współczynnika F_v/F_m w liściach roślin fasoli szparagowej odmiany Dakota z obiektu kontrolnego mniej więcej odpowiadała wartości podanej przez Björkmana i Demmig [20] i wynosiła 0,811. Wartości tego współczynnika na obiektach doświadczalnych sukcesywnie zmniejszały się wraz ze wzrostem stężenia kobaltu w podłożu (tab. 1). Wyniki te wskazywały na wzrost liczby uszkodzeń fotoinhibycyjnych w roślinach badanej odmiany fasoli poddanych działaniu kobaltu.

Tabela 1

Zmiany parametrów aparatu fotosyntetycznego fasoli szparagowej w warunkach nadmiaru kobaltu w podłożu

Table 1

The changes of photosynthetic apparatus parameters of string-bean under cobalt excess in the substrate

Parametr Parameter	Dawka kobaltu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby] Cobalt dose [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of soil]					NIR _{p0,05} LSD _{p0,05}
	0,0	20,0	40,0	60,0	80,0	
F_m (fluorescencja maksymalna) F_m (fluorescence max)	1971,2	1919,0	2301,3	2108,0	2157,7	51,4
F_0 (fluorescencja zerowa) F_0 (fluorescence 0)	378,7	389,3	670,0	694,3	685,7	10,06
F_v/F_m (potencjalna efektywność PSII) F_v/F_m (potentiale efficiency of PSII)	0,811	0,757	0,708	0,681	0,669	0,03
F_v/F_0 (efektywność kompleksu wydzielania O_2) F_v/F_0 (complex evolution of O_2)	0,0025	0,0017	0,0010	0,0007	0,0005	0,0001
Fotosynteza netto Net photosynthesis [$\mu\text{mol CO}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	3,18	3,03	2,76	2,71	2,69	0,135
Przewodność szparkowa Stomatal conductance [$\text{mol H}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,005
Chlorofil a [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ś.m.] Chlorophyll a [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ F.W.]	1,29	1,02	0,96	0,53	0,80	0,05
Chlorofil b [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ś.m.] Chlorophyll b [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ F.W.]	1,24	0,56	0,50	0,28	0,70	0,11
Chlorofil ($a+b$) [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ś.m.] Chlorophyll ($a+b$) [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ F.W.]	2,53	1,58	1,46	1,49	0,81	0,07

Według Krause i Somersalo [21], wartość współczynnika F_v/F_m zmniejsza się proporcjonalnie do redukcji szybkości asymilacji CO_2 . Zależność ta wystąpiła także w przeprowadzonych badaniach, gdzie obliczony współczynnik korelacji między F_v/F_m i asymilacją CO_2 (fotosyntezą netto) był istotny statystycznie i wynosił $R = 0,87$.

Należy podkreślić, że intensywność fotosyntezy netto roślin fasoli szparagowej odmiany Dakota, oceniona na podstawie asymilacji CO_2 , zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia tego metalu w podłożu (tab. 1). Jak wykazano, jednym z czynników ograniczających asymilację CO_2 było zmniejszenie przewodności szparkowej liści dla gazów, przy czym redukcję przewodności szparkowej liści fasoli zanotowano tylko w obecności kobaltu o stężeniach 60 i $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby (tab. 1).

Kobalt wprowadzony do gleby w nadmiarze obniżał także efektywność kompleksu wydzielania tlenu, którą oceniono na podstawie współczynnika F_v/F_0 . Jak przedstawiono w tabeli 1, wartość współczynnika F_v/F_0 istotnie zmniejszała się wraz ze wzrostem stężenia kobaltu w podłożu i w warunkach największego stężenia tego metalu była aż 5-krotnie mniejsza w stosunku do wartości zanotowanej na obiekcie kontrolnym. Sugeruje się, że kompleks wydzielania tlenu jest najbardziej wrażliwym miejscem w łańcuchu fotosyntetycznego transportu elektronów na działanie czynników stresowych [16]. Hipotezę tę potwierdziły przeprowadzone pomiary fluorescencji chlorofilu *a* w liściach fasoli szparagowej odmiany Dakota, według których zanotowany poziom zmniejszenia wartości współczynnika F_v/F_0 w warunkach nadmiaru kobaltu był znacznie większy niż innych parametrów indukowanej fluorescencji chlorofilu *a*.

W warunkach nadmiaru kobaltu w podłożu zanotowano redukcję zawartości chlorofilu w liściach badanej odmiany fasoli, przy czym poziom redukcji chlorofilu *b* był większy niż chlorofilu *a* (tab. 1). Podobne wyniki były rejestrowane we wcześniejszych badaniach innych autorów, przeprowadzonych m.in. na innych odmianach fasoli zwyczajnej [22, 23], fasoli wielokwiatowej [24] i innych gatunków roślin naczyniowych [25-29] oraz na glonach [18]. Niekorzystny wpływ nadmiaru kobaltu na zawartość chlorofilu wiązany jest głównie z niedoborem żelaza w liściach, wynikającym z antagonizmu między $\text{Co} \rightarrow \text{Fe}$ [4, 26, 28-30].

Należy zauważyć, że w przeprowadzonych badaniach wraz ze wzrostem stężenia kobaltu w zakresie stężeń $20\text{-}60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby zawartość chlorofilu w liściach badanej odmiany fasoli sukcesywnie się zmniejszała, po czym w obecności kobaltu w stężeniu kolejno wyższym, czyli $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby, zawartość tego barwnika zwiększyła się, chociaż była mniejsza aniżeli w roślinach kontrolnych. Według Baszyńskiego [31], wzrost stężenia chlorofilu w liściach w warunkach silnego stresu powodowanego przez metale ciężkie nie jest wynikiem wzmożonej jego biosyntezy, lecz wynikiem wolniejszej inhibicji syntezy tego barwnika aniżeli redukcji powierzchni liści. Jest to więc efekt tzw. „mniejszego rozcieńczenia” składnika.

Plonowanie roślin zależy od wielu czynników natury endogennej i środowiskowej, przy czym jednym z głównych czynników jest intensywność fotosyntezy [32]. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że wraz ze wzrostem kobaltu w podłożu zmniejszał się zarówno plon biologiczny, jak i użytkowy fasoli szparagowej odmiany Dakota (tab. 2). Poziom redukcji plonu fasoli był zintegrowany z obniżeniem intensywności fotosyntezy netto oraz zmianami parametrów fluorescencji chlorofilu *a*, określającymi natężenie stresu powodowanego przez kobalt (tab. 1 i 2).

Jak przedstawia tabela 2, kobalt zastosowany we wszystkich czterech dawkach zmniejszał plon suchej masy całych roślin oraz plon świeżej masy strąków, przy czym zastosowany w najwyższej dawce, tj. $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby, wyłączał z rozwoju fazę generatywną. W dawkach 20 i $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby zmniejszał plon suchej masy roślin odpowiednio o 13,2 i 25%, natomiast zastosowany w dawkach 60 i $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby redukował plon o 27,1 i 41,6%. Metal ten dodany do gleby w dawce najwyższej ($80 \text{ mg Co} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby) powodował spadek plonu suchej masy całych roślin prawie o 50% w stosunku do plonu suchej masy roślin z obiektu kontrolnego.

Plon użytkowy fasoli, czyli plon świeżej masy strąków w obecności kobaltu w stężeniu $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby, był o 25,5% mniejszy niż na obiekcie kontrolnym, a przy dawce 40

i $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby był mniejszy odpowiednio o 60,5 i 76,9%. Wyniki te wskazują, że nadmiar kobaltu w podłożu w większym stopniu negatywnie wpływa na fazę generatywną niż na fazę wegetatywną fasoli szparagowej odmiany Dakota.

Tabela 2

Plon biologiczny i użytkowy fasoli szparagowej odmiany Dakota

Table 2

The biological and usable crop of string-bean of Dakota cultivar

Parametr Parameter	Dawka kobaltu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby] Cobalt dose [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of soil]					NIR _{p0,05} LSD _{p0,05}
	0,0	20,0	40,0	60,0	80,0	
Plon suchej masy całych roślin [g/wazon] Crop of whole plant dry mass [g per pot]	9,55 (100)	8,29 (86,8)	7,16 (75)	6,96 (72,9)	5,58 (58,4)	0,19
Plon świeżej masy strąków [g/wazon] Crop of bean pod fresh mass [g per pot]	16,75 (100)	11,97 (74,5)	6,62 (39,5)	3,87 (23,1)	0,0 (0,0)	2,17

Podsumowanie

Kobalt zastosowany doglebowo w dawkach 20, 40, 60 i $80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby powodował zmiany parametrów indukowanej fluorescencji chlorofilu *a* (F_0 , F_m , F_v , F_v/F_m i F_v/F_0) liści fasoli szparagowej odmiany Dakota. Kierunek zmian tych parametrów wskazywał, że metal ten zmniejszał wydajność przekazywania energii z barwnikowo-białkowego kompleksu antenowego, zbierającego światło do centrum reakcji PSII, obniżał sprawność fotochemiczną PSII oraz efektywność kompleksu wydzielania tlenu. Ponadto, zmniejszał przewodność szparkową liści dla gazów oraz zawartość chlorofilu w liściach, w stopniu większym chlorofilu *b* niż chlorofilu *a*. Redukował także intensywność fotosyntezy netto. Wyniki te wskazują, że negatywny wpływ nadmiaru kobaltu w podłożu na aparat fotosyntetyczny fasoli szparagowej odmiany Dakota jest wielokierunkowy, a obniżenie jego sprawności fizjologicznej jest jednym z głównych czynników ograniczających plonowanie tej rośliny.

Literatura

- [1] Riley IT, Dilwarth MJ. Cobalt in soil and plant. *Micronutrien News and Informat.* 1986;2:4-5.
- [2] Palit S, Sharma A. Effects of cobalt on plants. *Bot Rev.* 1994;60(2):149-181.
- [3] Yadov DV, Khanna SS. Role of cobalt on nitrogen fixation - a review. *Agric Rev.* 2002;9:180-182.
- [4] Marschner H. *Mineral nutrition in higher plants.* London - San Diego - New York - Boston - Sydney - Tokyo - Toronto: Academic Press; 1995:427-430.
- [5] Gad N. Increasing the efficiency of nitrogen fertilization through cobalt application to pea plants. *Res J Agric Biol Sci.* 2006;2(6):433-442.
- [6] Furmańczyk A. Ocena efektywności nawożenia kobaltem fasoli szparagowej odmiany Dakota. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2010;556:211-219.
- [7] Kabata-Pendias A, Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999:336-343.

- [8] Liu J, Reid RJ, Smith FA. The mechanism of cobalt toxicity in mung beans. *Physiol Plant*. 2000;110:104-110.
- [9] Ali B, Hayat S, Hayat Q, Ahmad A. Cobalt stress affects nitrogen metabolism, photosynthesis and antioxidant system in chickpea (*Cicer arietinum* L.). *J Plant Inter*. 2010;5(3):223-231.
- [10] Tolley-Henry L, Rapper CD Jr. Cyclic variation in nitrogen uptake rate of soybean plants. *Plant Physiol*. 1989;91:1345-1350.
- [11] Óquist G, Wass R. A portable microprocessor operated instrument for measuring chlorophyll fluorescence kinetics in stress physiology. *Physiol Plant*. 1988;73(2):211-217.
- [12] Baker NR, Oxborough K, Lawson T, Morrison JLL. High resolution imaging of photosynthetic activities of tissues, cells and chloroplasts in leaves. *J Exp Bot*. 2001;52:615-621.
- [13] Lawson T, Oxborough K, Morrison JLL, Baker NR. Responses of photosynthetic electron transport in stomatal guard and mesophyll cells in intact leave to light, CO₂ and humidity. *Plant Physiol*. 2006;128:52-62.
- [14] Arnon DI. Copper enzymes in isolated chloroplast. Polyphenoloxidase in *Beta vulgaris*. *Plant Physiol*. 1949;24:1-15.
- [15] Krause GH, Weis E. Chlorophyll fluorescence as a tool in plant physiology. *Photosynth Res*. 1984;5:139-157.
- [16] Havaux M, Lannoye R. In vivo chlorophyll fluorescence and delayed light emission as rapid screening techniques for stress tolerance in crop plants. *Pflanzenzucht*. 1985;95:1-13.
- [17] Krupa Z, Baszyński T. Some aspects of heavy metals toxicity towards photosynthetic apparatus-direct and indirect effects on light and dark reaction. *Acta Physiol Plant*. 1995;17:177-190.
- [18] El-Sheekh MM, El-Naggar AH, Osman MEH, El-Mazaly E. Effect of cobalt on growth pigments and the photosynthetic electron transport in *Monoraphidium minutum* and *Nitzschia perminuta*. *Braz J Plant Physiol*. 2003;15(3):159-166.
- [19] Sikora J, Żurawski J, Rutkowska J, Ponedziałek B, Witkiewicz K, Dutkowiak A. Wpływ metali ciężkich na fluorescencję chlorofilu a *Scynechocystis aquatilis*. *Ochr. Środow. Zasob. Natur*. 2009;41:293-299.
- [20] Björkman O, Demmig B. Photon yield of O₂ evolution and chlorophyll fluorescence characteristics among vascular plants of diverse origins. *Planta*. 1987;170:489-504.
- [21] Krause GH, Somersalo S. Fluorescence as a tool in photosynthesis research: application in studies of photoinhibition, cold acclimation and freezing stress. *Biol Sci B*. 1989;323:281-293.
- [22] Zeid IM. Responses of *Phaseolus vulgaris* to chromium and cobalt treatments. *Biol Plant*. 2001;44(1):111-115.
- [23] Zengin FK, Munzuroglu O. Effects of some heavy metals on content of chlorophyll, proline and some antioxidant chemicals in bean (*Phaseolus vulgaris* L.) seedlings. *Acta Biol Crac Ser Botanica*. 2005;47(2):157-164.
- [24] Tewari RK, Kumar P, Sharma PN, Bisht SS. Modulation of oxidative stress responsive enzymes by excess cobalt. *Plant Sci*. 2002;162:381-388.
- [25] Perez-Espinosa A, Moreno-Caselles J, Moral R, Perez-Murcia MD, Gomez I. Effect of cobalt on chlorophyll and carotenoids contents in tomato plants. *J Plant Nutr*. 2002;25(9):1933-1940.
- [26] Chatterjee J, Chatterjee C. Management of phytotoxicity of cobalt in tomato by chemical measures. *Plant Sci*. 2003;164:793-801.
- [27] Gad N. Interactive effect of salinity and cobalt on tomato plants. II. Some physiological parameters as affected by cobalt and salinity. *Res J Agric Biol Sci*. 2005;1(3):270-276.
- [28] Yavakumar K, Jaleel ChA, Vijarengan P. Changes growth, biochemical constituents, and antioxidant potentials in radish (*Raphanus sativus* L.) under cobalt stress. *Turk J Biol*. 2007;31:127-136.
- [29] Kandil H. Effect of cobalt fertilizer on growth, yield and nutrient status of faba bean (*Vicia faba* L.) plants. *J Appl Sci Res*. 2007;3(9):867-872.
- [30] Gad N, Abd El-Moez MR. Broccoli growth, yield quality as affected by cobalt nutrition. *Agric Biol J N Am*. 2011;2(2):226-231.
- [31] Baszyński T. Wrażliwość aparatu fotosyntetycznego na działanie metali ciężkich w różnych fazach wzrostu roślin. In: *Ekofizjologiczne aspekty reakcji roślin na działanie abiotycznych czynników stresowych*. Grzesiuk S, Miszański Z, editors. Kraków: Wyd ZFR PAN; 1996:19-36.
- [32] Górecki RJ, Grzesiuk S. *Fizjologia plonowania roślin*. Olsztyn: Wyd UWM; 2002.

RESPONSE OF THE PHOTOSYNTHETIC APPARATUS OF STRING-BEAN TO COBALT EXCESS IN THE SUBSTRATE

Department of Plant Biology, Faculty of Agricultural Sciences in Zamość, University of Life Sciences in Lublin

Abstract: The aim of the study was to examine the effect of cobalt excess in the substrate on these parameters of the photosynthetic apparatus of string-bean cv. Dakota which are assumed to be a measure of abiotic stress in stress physiology. String-bean was grown in pot cultures in a greenhouse. Cobalt was applied as $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in concentrations of 20, 40, 60 and 80 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of soil of pH 6.7. At the initial stage of plant blooming stomatal conductance was measured as well as net photosynthesis intensity and kinetics of induction of chlorophyll *a* fluorescence in leaves at the stationary (final) stage of growth. Then the content of chlorophyll in leaves was determined. Results of the study showed that cobalt concentrations used in the experiment decreased the content of chlorophyll *b* more than that of chlorophyll *a*. It reduced stomatal conductance of gases, photochemical efficiency PSII (F_v/F_m) and the efficiency of oxygen evolution complex (F_v/F_0). It also decreased net photosynthesis intensity and reduced significantly both the biological and usable crop of string-bean. The direction of changes in all the parameters of the photosynthetic apparatus and crop reduction suggested that used in the applied concentrations cobalt is a stress-generating factor for string-bean cv. Dakota.

Keywords: chlorophyll *a* fluorescence, cobalt toxicity, leaf stomatal conductance, leguminous plants, photosynthesis

Beata KUZIEMSKA¹ i Stanisław KALEMBASA¹

WPLYW WAPNOWANIA I DODATKU OSADU ŚCIEKOWEGO NA ROZMIESZCZENIE FRAKCJI Zn I Cr W GLEBIE ZANIECZYSZCZONEJ NIKLEM

EFFECT OF LIMING AND SEWAGE SLUDGE ADDITION ON THE DISTRIBUTION OF THE FRACTION OF Zn AND Cr IN SOIL CONTAMINATED WITH NICKEL

Abstrakt: W glebie pobranej po trzyletnim doświadczeniu wazonowym badano ogólną zawartość Zn i Cr oraz ich rozmieszczenie we frakcjach wydzielonych wg procedury BCR. W doświadczeniu uwzględniono następujące czynniki: I - wapnowanie (0 Ca i Ca wg 1 Hh gleby w formie CaCO_3); II - dodatek osadu ściekowego (bez dodatku osadu ściekowego i dodatek osadu ściekowego pochodzącego z oczyszczalni ścieków w Siedlcach, stosowanego w dawce odpowiadającej ilości 2 g C · kg⁻¹ gleby); III - zróżnicowane zanieczyszczenie gleby nikiem (0, 50 i 100 mg Ni · kg⁻¹ gleby w formie roztworu wodnego $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Rośliną testową była trawa - kupkówka pospolita (*Dactylis Glomerata* L). Ogólną zawartość Zn i Cr w glebie oznaczono metodą ICP-AES, a frakcje tych metali 3-stopniową metodą BCR. Ogólna zawartość badanych metali w analizowanej glebie nie przekraczała dopuszczalnych norm. Wapnowanie spowodowało zmniejszenie udziału obu metali we frakcji wymiennej, redukowalnej i związanej z substancją organiczną oraz zwiększenie ich ogólnej zawartości i udziału we frakcji rezydualnej. Dodatek osadu ściekowego wpłynął na zmniejszenie ilości Zn i Cr we frakcji redukowalnej i rezydualnej oraz zwiększenie ich ogólnej zawartości i udziału we frakcji związanej z materią organiczną i siarczkami. Nie wykazano wpływu zróżnicowanej ilości Ni w glebie na ogólną zawartość Zn i Cr oraz ich rozmieszczenia w wydzielonych frakcjach.

Słowa kluczowe: gleba, nikiel, wapnowanie, osad ściekowy, analiza sekwencyjna, cynk, chrom

Wprowadzenie

Znaczącą rolę w zanieczyszczeniu i degradacji środowiska, w tym również glebowego, mają metale ciężkie. Na zachowanie się metali ciężkich w glebach wpływa głównie: odczyn gleby, potencjał oksydacyjno-redukcyjny oraz obecność koloidów mineralnych [1, 2]. Spośród większości ocen ekotoksykologicznych gleby szczególne znaczenie ma specjacja metali ciężkich, która pozwala odnieść się do ich biodostępności. Powszechnie stosowane metody ekstrakcji sekwencyjnej umożliwiają identyfikację frakcji chemicznej metali ciężkich w środowisku glebowym, jak również ocenę ich dostępności i potencjalnej toksyczności dla biotycznych elementów łańcucha troficznego [3].

Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu wapnowania i stosowania dodatku osadu ściekowego na udział cynku i chromu w różnych frakcjach wydzielonych według procedury BCR w glebie zanieczyszczonej nikiem.

Materiał i metody badań

Do analiz wykorzystano glebę po trzyletnim doświadczeniu wazonowym, które przeprowadzono w latach 2006-2008 w układzie całkowicie losowym, w trzech powtórzeniach. Uwzględniono w nim następujące czynniki: I - wapnowanie (0 Ca i Ca wg

¹ Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce, email: bak.kuz@interia.pl, kalembasa@uph.edu.pl

I Hh gleby w formie CaCO_3); II - dodatek osadu ściekowego (obiekty kontrolne i z dodatkiem osadu ściekowego pochodzącego z oczyszczalni ścieków w Siedlcach stosowanym w dawce odpowiadającej ilości $2 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby); III - zróżnicowane zanieczyszczenie gleby nikiem (0, 50 i $100 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby w formie roztworu wodnego $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Wapnowanie, osad ściekowy oraz nikiel zastosowano w okresie kwiecień-maj 2006 roku. Rośliną testową była trawa: kupkówka pospolita (*Dactylis Glomerata* L), której w każdym sezonie wegetacyjnym zbierano po 4 pokosy. Materiał glebowy użyty w doświadczeniu był pobierany z warstwy 0-20 cm gleby powżej o uziarnieniu piasku gliniastego [4]. Podstawowe właściwości gleby przed założeniem doświadczenia podano w tabeli 1.

Tabela 1

Niektóre właściwości gleby wykorzystanej do doświadczenia wazonowego

Table 1

Some properties of soil used in the pot experiment

pH 1 M KCl	C_{org}	$N_{\text{całkow.}}$	Przyswajalny		Całkowity		
	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ gleby}]$	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ gleby}]$	P	K	Ni	Cr	Zn
			$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ gleby}]$		$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ gleby}]$		
5,6	7,9	0,98	69	75	5,67	2,46	7,93

Skład chemiczny zastosowanego w doświadczeniu osadu ściekowego podano w tabeli 2 [4].

Tabela 2

Skład chemiczny osadu ściekowego z Siedlec

Table 2

Chemical composition of sewage sludge from Siedlce

Składnik	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}]$	Składnik	$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}]$
N	60,5	Cd	1,99
P	31,2	Pb	50,5
K	4,28	Ni	20,6
Ca	39,6	Fe	10850
Mg	8,42	Cu	137,7
C_{org}	371	Zn	1276,8
MO	640	Cr	30,14
Sucha masa $[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$		180	

Analizowano glebę po ostatnim pokosie rośliny testowej, w trzecim roku prowadzenia doświadczenia. Ogólną zawartość cynku i chromu w glebie oznaczono metodą ICP-AES po wcześniejszej mineralizacji próbek w piecu muflowym. Formy metali oznaczono 3-stopniową metodą frakcjonowania sekwencyjnego zaproponowaną przez *Community Bureau of Reference* (BCR) [5], która pozwala na wydzielenie następujących frakcji: F_1 - wymiennej - ekstrahowanej $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$, F_2 - redukowalnej - ekstrahowanej $0,5 \text{ M NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, F_3 - utleniającej - ekstrahowanej $8 \text{ M H}_2\text{O}_2 + 1 \text{ M CH}_3\text{COONH}_4$, F_4 - rezydualnej, obliczonej z różnicy pomiędzy zawartością całkowitą a trzema wcześniej wydzielonymi frakcjami.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie metodą analizy wariancji z wykorzystaniem rozkładu F-Fishera-Snedecora wg programu F.R. Anal. Var 4.1, a wartość $NIR_{0,05}$ obliczono wg testu Tukeya.

Wyniki i dyskusja

Przeprowadzone badania własne jednoznacznie wykazały, że całkowita zawartość oznaczonych metali w analizowanej glebie nie przekraczała wartości tła geochemicznego i mieściła się w przedziale zawartości naturalnych [1, 6]. Podobne zawartości chromu w uprawianych glebach płowych stwierdzili Kalembasa i Pakuła [2] oraz Pakuła i Kalembasa [7].

Ogólna zawartość cynku w badanej glebie (tab. 3) mieściła się w przedziale wartości od 7,90 do 14,20 $mg \cdot kg^{-1}$ gleby i była istotnie uzależniona od wapnowania i dodatku osadu ściekowego. Zastosowane wapnowanie spowodowało niewielki wzrost ogólnej zawartości omawianego metalu w analizowanej glebie, co wiązać można z faktem, że wprowadzony do gleby nawóz wapniowy był zanieczyszczony związkami cynku.

Tabela 3

Zawartość [$mg \cdot kg^{-1}$ gleby] cynku we frakcjach oznaczonych metodą BCR w analizowanej glebie

Table 3

The content [$mg \cdot kg^{-1}$ of soil] of zinc in fractions determined by the BCR method in the analysed soil

Wapnowanie		0 Ca			Ca wg 1 Hh		
Nawożenie	Nr frakcji	Dawka niklu [$mg \cdot kg^{-1}$ gleby]			Dawka niklu [$mg \cdot kg^{-1}$ gleby]		
		0	50	100	0	50	100
Bez nawożenia organicznego	F ₁	0,66	0,68	0,70	0,39	0,37	0,37
	F ₂	20,2	2,06	2,05	2,47	2,35	2,41
	F ₃	1,52	1,63	1,60	1,26	1,30	1,30
	F ₄	3,70	3,53	3,55	3,88	4,00	3,98
Suma frakcji	Σ	7,90	7,90	7,90	8,00	8,02	8,06
Osad z Siedlec	F ₁	0,47	0,45	0,47	0,37	0,39	0,38
	F ₂	4,78	4,81	4,74	4,19	4,27	4,22
	F ₃	4,04	4,06	4,05	3,50	3,51	3,55
	F ₄	4,61	4,48	4,64	6,14	6,03	5,95
Suma frakcji	Σ	13,9	13,8	13,9	14,2	14,2	14,1

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	Σ
$NIR_{(0,05)}$ dla:					
wapnowania	0,013	0,047	0,053	0,196	0,157
osadu z Siedlec	0,013	0,047	0,053	0,196	0,157
dawek niklu	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.

n.i. - nieistotne

Osad ściekowy z oczyszczalni ścieków w Siedlcach spowodował istotne zwiększenie ogólnej zawartości cynku w glebie (wraz z tym odpadowym materiałem organicznym wprowadzono do gleby 6,88 $mg Zn \cdot kg^{-1}$ gleby).

Udział omawianego metalu w wydzielonych sekwencyjnie frakcjach w glebie (tab. 3 i 4) ulegał istotnemu zróżnicowaniu zarówno pod wpływem wapnowania, jak i dodatku osadu ściekowego. Wapnowanie powodowało istotne zmniejszenie ilości cynku we frakcji wymiennej (F₁) i związanej z materią organiczną (F₃) oraz zwiększenie ilości we frakcji

rezydualnej (F_4). Wpływ omawianego czynnika na udział cynku we frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu (F_2) był niejednoznaczny.

Substancja organiczna wprowadzona do gleby w formie osadu ściekowego spowodowała zmniejszenie udziału analizowanego metalu we frakcji wymiennej (F_1) i rezydualnej (F_4), wzrost jego udziału we frakcji związanej z materią organiczną i siarczkami (F_3), nie różnicując jednoznacznie jego udziału we frakcji rezydualnej (F_2). Podobne rezultaty dotyczące odpadowych materiałów organicznych uzyskano we wcześniejszych badaniach [8].

Tabela 4

Procentowy udział frakcji cynku w analizowanej glebie

Table 4

The percentage share of zinc fraction in the analysed soil

Wapnowanie		0 Ca			Ca wg 1 Hh		
Nawożenie	Nr frakcji	Dawka niklu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby]			Dawka niklu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby]		
		0	50	100	0	50	100
Bez nawożenia organicznego	F_1	8,61	8,61	8,86	4,88	4,61	4,59
	F_2	25,60	26,08	25,95	30,87	29,30	29,90
	F_3	19,24	20,63	20,25	15,75	16,21	16,13
	F_4	46,55	44,68	44,94	48,50	49,88	49,38
Suma frakcji	Σ	100	100	100	100	100	100
Osad z Siedlec	F_1	3,38	3,26	3,38	2,61	2,75	2,70
	F_2	34,39	34,86	34,10	29,51	30,07	29,93
	F_3	29,06	29,42	29,14	24,65	24,72	25,18
	F_4	33,17	32,47	33,38	43,23	42,46	42,19
Suma frakcji	Σ	100	100	100	100	100	100

Tabela 5

Zawartość [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby] chromu we frakcjach oznaczonych metodą BCR w analizowanej glebie

Table 5

The content [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of soil] of chromium in fractions determined by the BCR method in the analysed soil

Wapnowanie		0 Ca			Ca wg 1 Hh;		
Nawożenie	Nr frakcji	Dawka niklu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby]			Dawka niklu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby]		
		0	50	100	0	50	100
Bez nawożenia organicznego	F_1	0,099	0,102	0,100	0,085	0,087	0,084
	F_2	0,289	0,286	0,290	0,358	0,350	0,357
	F_3	0,660	0,680	0,690	0,580	0,570	0,570
	F_4	1,352	1,342	1,350	1,417	1,438	1,429
Suma frakcji	Σ	2,40	2,41	2,43	2,44	2,44	2,44
Osad z Siedlec	F_1	0,073	0,070	0,075	0,059	0,062	0,064
	F_2	0,376	0,362	0,360	0,305	0,273	0,294
	F_3	0,861	0,873	0,878	0,730	0,740	0,780
	F_4	1,220	1,255	1,247	1,496	1,565	1,462
Suma frakcji	Σ	2,53	2,56	2,56	2,59	2,61	2,60

	F_1	F_2	F_3	F_4	Σ
NIR _(0,05) dla:					
wapnowania	0,003	n.i.	0,017	n.i.	0,015
osadu z Siedlec	0,003	0,006	0,017	n.i.	0,015
dawek niklu	n.i.	0,008	n.i.	n.i.	n.i.

n.i. - nieistotne

W przeprowadzonych badaniach nie wykazano istotnego wpływu zróżnicowanej zawartości niklu w glebie na ogólną zawartość cynku i jego rozmieszczenie w poszczególnych frakcjach. Średni procentowy udział analizowanego metalu w wydzielonych frakcjach można przedstawić w szeregu malejących wartości: $F_4 > F_2 > F_3 > F_1$.

Ogólna zawartość chromu w analizowanej glebie wahała się w granicach od 2,40 do 2,61 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby. Zarówno zawartość ogólna tego metalu, jak i jego udział w poszczególnych frakcjach w glebie zależały istotnie od wapnowania i dodatku osadu ściekowego (tab. 5 i 6). Nie stwierdzono jedynie wpływu badanych czynników na udział chromu we frakcji rezydualnej (F_4).

Tabela 6

Procentowy udział frakcji chromu w analizowanej glebie

Table 6

The percentage share of chromium fraction in the analysed soil

Wapnowanie		0 Ca			Ca wg 1 Hh		
Nawożenie	Nr frakcji	Dawka niklu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby]			Dawka niklu [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby]		
		0	50	100	0	50	100
Bez nawożenia organicznego	F ₁	4,13	4,23	4,12	3,48	3,57	3,44
	F ₂	12,04	11,87	11,93	14,67	14,34	14,63
	F ₃	27,50	28,22	28,40	23,77	23,36	23,36
	F ₄	56,33	55,68	55,55	58,08	58,73	58,57
Suma frakcji	Σ	100	100	100	100	100	100
Osad z Siedlec	F ₁	2,89	2,73	2,93	2,28	2,38	2,46
	F ₂	14,86	14,14	14,06	11,78	10,46	11,31
	F ₃	34,03	34,10	34,29	28,19	28,35	30,00
	F ₄	51,11	49,03	48,72	57,75	58,81	56,23
Suma frakcji	Σ	100	100	100	100	100	100

Wprowadzenie do gleby węgla wapnia spowodowało niewielki wzrost całkowitej zawartości chromu. Wraz z osadem ściekowym wprowadzono do gleby 0,16 $\text{mg Cr} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby, dlatego czynnik ten istotnie różnicował ogólną zawartość omawianego metalu.

Analiza chemiczna wykazała zróżnicowaną zawartość chromu w wydzielonych sekwencyjnie frakcjach (tab. 5 i 6). Najmniej analizowanego metalu wydzielono we frakcji wymiennej (F_1): 2,28% - 4,28% ogólnej zawartości, a najwięcej we frakcji rezydualnej (F_4): 24,72% - 58,81% ogólnej zawartości.

Średni procentowy udział frakcji chromu można przedstawić w szeregu malejących wartości: $F_4 > F_2 > F_3 > F_1$. Podobny szereg przedstawili w swoich badaniach Bacon i in. [9], Kalembasa i Pakuła [2], Pakuła i Kalembasa [7].

Na wszystkich obiektach nawozowych zastosowane wapnowanie spowodowało zmniejszenie udziału omawianego metalu we frakcji wymiennej (F_1). Pod wpływem tego czynnika stwierdzono również zmniejszenie udziału omawianego metalu we frakcji związanej z substancją organiczną i siarczkami (F_3).

Zastosowanie osadu ściekowego przyczyniło się do zmniejszenia udziału chromu we frakcji wymiennej (F_1) i redukowalnej (F_2) oraz zwiększenie jego udziału we frakcji związanej z materią organiczną i siarczkami (F_3). Nie stwierdzono wpływu omawianego czynnika na ilość chromu we frakcji rezydualnej (F_4). Przeprowadzona analiza statystyczna

nie potwierdziła istotnego wpływu wzrastających ilości niklu w glebie na ogólną zawartość chromu i jego udział w oznaczanych wg procedury BCR frakcjach, z wyjątkiem frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu (F_2), ale był to wpływ niejednoznaczny.

W podsumowaniu przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że oba badane w doświadczeniu czynniki - wapnowanie i stosowanie dodatku osadu ściekowego modyfikowały ogólną zawartość cynku i chromu w glebie oraz ich udział we frakcjach wydzielonych wg procedury BCR. Zarówno wapnowanie, jak i stosowanie osadu ściekowego spowodowało zwiększenie ogólnej ilości obu omawianych metali w analizowanej glebie. Wprowadzenie do gleby węgla wapnia spowodowało zmniejszenie ilości obu metali we frakcji wymiennej (F_1) i związanej z materią organiczną i siarczkami (F_3) oraz dodatkowo zmniejszenie ilości cynku we frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu (F_2).

Osad ściekowy spowodował zmniejszenie udziału obu metali we frakcji wymiennej (F_1) oraz wzrost ich udziału we frakcji związanej z materią organiczną i siarczkami (F_3).

Zarówno węgiel wapnia, jak i osad ściekowy okazały się być dobrymi substancjami ograniczającymi mobilność omawianych metali ciężkich w glebie, co jest zgodne z rezultatami uzyskanymi przez Karczewską i in. [10].

W przeprowadzonych badaniach nie wykazano istotnego wpływu wzrastającej dawki niklu w glebie na ogólną ilość cynku i chromu w glebie oraz ich udziału we frakcjach wydzielonych wg procedury BCR.

Wnioski

1. Ogólna zawartość cynku i chromu w badanej glebie nie przekraczała wartości tła geochemicznego.
2. Najmniejszą ilość cynku i chromu w analizowanej glebie oznaczono we frakcji wymiennej (F_1), a największą we frakcji rezydualnej (F_4).
3. Wapnowanie spowodowało zmniejszenie udziału obu metali we frakcji wymiennej (F_1) i związanej z substancją organiczną i siarczkami (F_3) oraz zwiększenie ich ogólnej zawartości.
4. Wprowadzenie do gleby dodatku osadu ściekowego spowodowało zmniejszenie udziału cynku i chromu we frakcji wymiennej (F_1) i zwiększenie ich udziału we frakcji związanej z substancją organiczną i siarczkami (F_3).
5. Nie wykazano istotnego wpływu zróżnicowanej ilości niklu w glebie na ogólną zawartość cynku i chromu w glebie oraz ich rozmieszczenie w poszczególnych frakcjach.

Literatura

- [1] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [2] Kalembasa D, Pakuła K. Chrom w sekwencyjnie wydzielonych frakcjach z gleb brunatnoziemnych Wysoczyzny Siedleckiej. Zesz Probl Podst Nauk Roln. 2009; 542:721-728.
- [3] Kalembkiewicz J, Soćko E. Ekstrakcja sekwencyjna metali z próbek środowiskowych. Wiad Chem. 2005;59(7-8):697-721.
- [4] Kuziemska B, Kalembasa S. Wpływ wapnowania, nawożenia organicznego oraz zanieczyszczenia gleby nikiem na aktywność ureazy, zawartość węgla i azotu w glebie po kolejnych zbiorach kupkówki pospolitej. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2008;533:259-267.

- [5] Rauret G, Lopez-Sanchez JF, Sahuquillo A, Rugio R, Davidson C, Ure A, et al. Improvement and soil reference materials. *J Environ Monit.* 1999;1:57-61.
- [6] Czarnowska K. Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych jako tło geochemiczne gleb. *Rocz Glebozn.* 1996;47:43-50.
- [7] Pakuła K, Kalembasa D. Fractions of chromium and lead in forest Invisols of south Podlasie lowland. *Environ Protect Eng.* 2009;35(1):57-64.
- [8] Kalembasa S, Kuziemska B, Godlewska A. Frakcje cynku i miedzi w wybranych materiałach organicznych. *Zesz Probl Podst Nauk Roln.* 2007;512:297-304.
- [9] Bacon JR, Hewitt J, Cooper P. Reproducibility of the BCR sequential extraction procedure in a long-term study of the association of heavy metals with soil components in an upland catchment in Scotland. *Sci Total Environ.* 2005;337:191-205.
- [10] Karczewska M, Wojcieszka-Wyskupajtyś U. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi - formy i rozpuszczalność. *Zesz Nauk AR Wrocław. Rozprawy CLXXXIV;* 1996.

EFFECT OF LIMING AND SEWAGE SLUDGE ADDITION ON THE DISTRIBUTION OF THE FRACTION OF Zn AND Cr IN SOIL CONTAMINATED WITH NICKEL

Department of Soil Science and Plant Nutrition, Siedlce University of Natural Science and Humanities

Abstract: The total content of Zn and Cr and its distribution in fractions separated according to the BCR procedure was determined in soil taken after a three-year pot experiment. The following factors were taken into account in the experiment: I - liming (0 Ca and Ca according to 1 Hh of soil as CaCO_3); II - addition of sludge (without addition of sludge and addition of sludge from the wastewater treatment in Siedlce, applied at $2 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1}$ of soil); III - varied level of contamination with nickel (0, 50 and $100 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$ of soil as aqueous solution of $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$). Orchard grass (*Dactylis Glomerata* L.) was used as the test plant. The total content of Zn and Cr in soil was determined by ICP-AES, and the fractions of those metals by the 3-step BCR method. The total content of the metals in the analysed soil did not exceed the highest acceptable standards. Liming reduced the metal content in the exchangeable, reducible and organic matter-related fraction and increased their content in the residual fraction. Addition of sludge reduced the Zn and Cr content in the reducible and residual fraction and increased their total content and share in the organic matter- and sulphides-related fraction. No effect of the varied Ni amount on the total content of Zn and Cr or their distribution in the fractions has been found.

Keywords: soil, nickel, liming, sewage sludge, sequential extraction procedure, zinc, chromium

Elżbieta MAŁKOWSKA¹, Bernard PALOWSKI¹, Łukasz MAŁKOWSKI²
Wojciech BIERZA¹ i Karolina SZEWCZYKOWSKA¹

PRZYDATNOŚĆ WYBRANYCH ORGANÓW *Robinia pseudoacacia* DO CELÓW BIOINDYKACYJNYCH

SUITABILITY OF SELECTED *Robinia pseudoacacia* ORGANS FOR BIOINDICATION PURPOSES

Abstrakt: Celem pracy było określenie przydatności wybranych organów *Robinia pseudoacacia* do bioindykacji. Oznaczono zawartości wybranych pierwiastków w liściach, pędach, nasionach i łupinach nasiennych *R. pseudoacacia* z terenów trzech miast województwa śląskiego: Katowic, Chorzowa i Siemianowic Śląskich. W każdym z miast wytypowano po pięć stanowisk pobrania próbek. Stanowiska podzielono na 3 grupy w zależności od ich otoczenia: różniły się one pod względem poziomu zanieczyszczenia (ruch uliczny, zakłady przemysłowe). Stwierdzono statystycznie istotne różnice w poziomie zanieczyszczeń pomiędzy wyróżnionymi grupami stanowisk. Na podstawie analizy skupień oraz PCA dla poszczególnych organów wyróżniono grupy stanowisk ze względu na koncentrację badanych pierwiastków w tkankach *R. pseudoacacia*. Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, że najlepiej nadającym się do celów bioindykacyjnych organem *R. pseudoacacia* są liście.

Słowa kluczowe: *Robinia pseudoacacia*, bioindykacja, metale ciężkie

Wprowadzenie

Zanieczyszczenia metalami ciężkimi w środowisku antropogennym mogą powodować duże zagrożenie dla życia i zdrowia człowieka oraz innych organizmów. Dlatego tak ważny jest skuteczny sposób monitorowania zmian zawartości tych pierwiastków w środowisku. Jedną z metod długotrwałej oceny stanu środowiska jest bioindykacja. Jest to jedna z częściej wykorzystywanych metod w monitoringu zanieczyszczenia [1]. Do oceny oddziaływania określonego czynnika używa się organizmów żywych, zwanych bioindykatorami, które wykazują zdolność do akumulowania składników toksycznych, takich jak np. metale ciężkie [1, 2].

Najbardziej znanymi bioindykatorami są *Lichenes* (porosty) [3, 4] i *Bryophytina* [3, 4]. Jednak coraz częściej używa się do celów biomonitoringu roślin naczyniowych, takich jak *Dactylis glomerata*, *Quercus ilex* i *Robinia pseudoacacia*, głównie ze względu na ich długoletnie wystawienie na zanieczyszczenia [5-7].

Celem przeprowadzonych analiz było określenie przydatności wybranych organów *Robinia pseudoacacia* i wybranie spośród nich najlepiej nadającego się do celów bioindykacyjnych.

Metodyka i materiały

Badania prowadzono w trzech miastach na terenie GOP-u: Katowicach, Chorzowie i Siemianowicach Śląskich. W każdym z miast zostało wytypowanych pięć stanowisk

¹ Katedra Ekologii, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Bankowa 9, 40-007 Katowice, tel. 32 255 58 73, email: elzbieta.malkowski@gmail.com

² Zakład Botaniki Systematycznej, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. Jagiellońska 28, 40-007 Katowice

pobierania materiału, różniących się pod względem poziomu zanieczyszczeń (ruch uliczny, zakłady przemysłowe). Tabela 1 prezentuje podział stanowisk na trzy kategorie: w pobliżu emitorów, takich jak huty lub duże zakłady przemysłowe (kategoria I), w bezpośrednim sąsiedztwie szlaków komunikacyjnych (kategoria II) oraz na terenach miejskich o mniejszym wpływie zanieczyszczeń (kategoria III).

Tabela 1

Lokalizacja i oznaczenia stanowisk poboru prób w poszczególnych miastach

Table 1

Localization and designation of sampling sites in each city

Miasto	Symbol stanowiska	Symbol kategorii	Lokalizacja stanowiska
Katowice	K 1	II	Dąbrówka Mała, ul. Strzelców Bytomskich
	K 2	I	Wełnowiec, ul. Konduktorska
	K 3	II	Teren KWK Kleofas
	K 4	II	Ochojec, ul. Kolejowa
	K 5	I	Wilhelmina, ul. Krakowska
Chorzów	C 1	III	Maciejkowice, ul. Michałowska
	C 2	III	WPKiW al. Planetarium
	C 3	III	Osiedle Pod Arkadami, ul. Niedurnego
	C 4	I	Zakłady Azotowe, ul. Legnicka
	C 5	II	WPKiW, Pola Marsowe
Siemianowice Śląskie	S 1	III	Przełajka, ul. Zapłocie
	S 2	III	Park Pszczelnik
	S 3	II	Michałkowice, ul. Michałkowskiej
	S 4	II	Bańgów, ul. Zwycięstwa
	S 5	II	Centrum miasta, ul. S. Staszica

Jako stanowisko była traktowana kępa co najmniej 5 owocujących drzew. Z każdego ze stanowisk pobrano materiał w postaci liści, młodych pędów, kory i strąków wraz z nasionami *Robinia pseudoacacia*. Pobrany materiał, oprócz kory, którą oczyszczono szczotką przed pobraniem, został umyty kilkakrotnie w wodzie destylowanej i osuszony. Po homogenizacji materiał mineralizowano na sucho w piecu muflowym w temperaturze 460°C przez 24 godz. do uzyskania białego proszku, który następnie rozpuszczano w 10% HNO₃ i sączono. W tak otrzymanych roztworach oznaczono zawartość metali ciężkich (cynk, kadm, miedź, ołów i żelazo) metodą konwencjonalnej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS).

Wszystkie przedstawione wyniki są średnimi z co najmniej 3 powtórzeń \pm błąd standardowy (BS). W celu określenia istotnych statystycznie różnic między średnimi stosowano jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) oraz test „najmniejszej istotnej różnicy” (NIR). Przeprowadzono również analizę skupień oraz PCA, analizy statystyczne wykonano, wykorzystując program STATISTICA 9.0.

Wyniki i ich omówienie

Miasta położone na terenie GOP przez wiele lat były narażone na negatywny wpływ zanieczyszczeń przemysłowych, w tym pyłów zawierających liczne metale ciężkie. Obecnie w miastach, takich jak Katowice czy Chorzów, ograniczono działalność

przemysłową, jednak istniejące na tych terenach niegdyś duże zakłady przerobu rud metali stanowią ciągle zagrożenie. Są to takie obiekty, jak huta Chorzów Batory czy nieistniejące huta Silesia w katowickiej dzielnicy Wełnowiec, sąsiadującej z Siemianowicami Śląskimi oraz huta metali nieżelaznych Szopienice w dzielnicy Wilhelmina/Szopienice. Kolejnym zagrożeniem jest emisja z domków jednorodzinnych i transportu drogowego. W związku z tymi zagrożeniami na terenach miejski konieczne jest opracowanie metod łatwego monitorowania tego typu zanieczyszczeń.

Wybrane przez autorów stanowiska podzielono na trzy klasy, przynależność do danej klasy zależała od usytuowania danego stanowiska i określana była w trakcie zbioru materiału do badań.

Tabela 2

Średnie zawartości pierwiastków [mg/kg] w badanych organach *Robinia pseudoacacia* w trzech kategoriach stanowisk. Średnie w poszczególnych wierszach, przy których znajdują się inne litery, różnią się istotnie statystycznie sposob (ANOVA i test NIR)

Table 2

Mean element content [mg/kg] in the examined organs of *Robinia pseudoacacia* in three categories of sampling sites. Means in each row, at which there are different letters are statistically significant (ANOVA and LSD test)

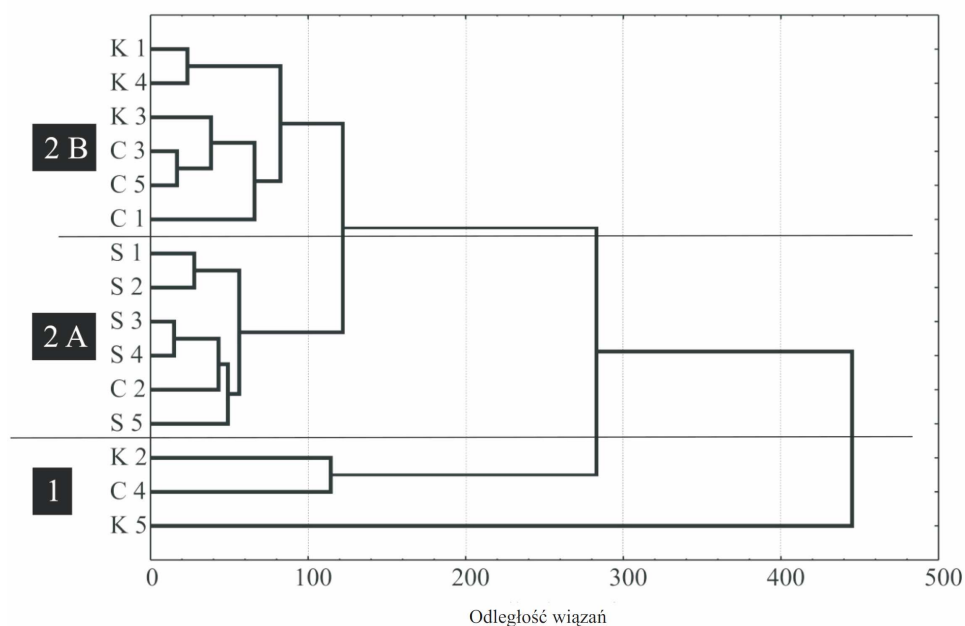
Pierwiastek	Organ	Kategorie		
		I	II	III
Cd	Kora	2,88 ± 0,65 a	1,26 ± 0,12 b	2,21 ± 0,33 a
	Liście	1,23 ± 0,19 a	0,70 ± 0,15 b	0,73 ± 0,13 ab
	Pędy	0,52 ± 0,09 a	0,66 ± 0,16 a	0,54 ± 0,07 a
	Łupiny nasienne	1,13 ± 0,29 a	0,43 ± 0,09 b	0,54 ± 0,14 b
	Nasiona	0,66 ± 0,19 a	0,52 ± 0,06 ab	0,33 ± 0,03 b
Fe	Kora	488,64 ± 57,76 b	467,88 ± 115,00 b	1232,16 ± 150,72 a
	Liście	86,86 ± 16,32 a	63,33 ± 8,80 a	56,79 ± 10,26 a
	Pędy	98,68 ± 15,83 a	108,91 ± 19,81 a	132,56 ± 31,81 a
	Łupiny nasienne	41,18 ± 13,68 a	43,08 ± 10,08 a	111,55 ± 53,99 a
	Nasiona	86,92 ± 4,53 a	76,37 ± 8,02 a	65,91 ± 7,92 a
Pb	Kora	79,79 ± 12,35 a	41,62 ± 8,09 b	240,44 ± 59,00 a
	Liście	18,88 ± 10,52 a	9,37 ± 5,37 a	13,63 ± 4,31 a
	Pędy	5,63 ± 2,39 a	10,76 ± 3,69 a	7,01 ± 2,64 a
	Łupiny nasienne	3,69 ± 1,76 a	5,06 ± 3,02 a	2,94 ± 0,73 a
	Nasiona	0,44 ± 0,44	1,31 ± 0,22	pId
Cu	Kora	26,32 ± 17,74 a	9,62 ± 0,86 a	9,21 ± 0,76 a
	Liście	5,73 ± 1,09 a	6,76 ± 1,05 a	6,96 ± 0,76 a
	Pędy	6,14 ± 1,23 a	7,17 ± 0,67 a	6,75 ± 0,42 a
	Łupiny nasienne	5,74 ± 1,09 a	7,99 ± 1,26 a	7,36 ± 0,32 a
	Nasiona	11,08 ± 0,71 a	12,30 ± 0,64 a	10,86 ± 0,49 a
Zn	Kora	321,23 ± 174,12 a	66,60 ± 17,15 b	183,39 ± 47,50 ab
	Liście	226,50 ± 71 a	31,62 ± 5,08 b	51,07 ± 5,20 b
	Pędy	100,51 ± 54,38 a	34,64 ± 4,55 b	43,13 ± 6,95 ab
	Łupiny nasienne	21,49 ± 0,51 a	19,07 ± 4,22 a	29,04 ± 6,66 a
	Nasiona	155,65 ± 38,55 a	80,64 ± 15,31 b	95,63 ± 12,52 ab

Wartości są średnimi z n = 3-7 ± SD, pId - poniżej limitu detekcji aparatury
Values are averages of n = 3-7 ± SD, pId - below detection limit

W pierwszej klasie znalazły się stanowiska zlokalizowane w sąsiedztwie istniejących lub nieczynnych zakładów przemysłowych. Odnotowane tam stężenia badanych

pierwiastków w poszczególnych organach są często najwyższe ze wszystkich trzech kategorii i w większości przypadków różnią się w istotny statystycznie sposób od przynajmniej jednej z pozostałych kategorii (tab. 2). Do kategorii drugiej zaliczono stanowiska usytuowane przy drogach o średnim i dużym natężeniu ruchu i tak zawartość miedzi w 3 z badanych organów jest najwyższa z odnotowanych, a w pozostałych wysoka. Źródłem jej podwyższonych zawartości może być ruch samochodowy [8], potwierdzają to również trzy najwyższe spośród badanych organów stężenia ołowiu, którego źródłem jest również ruch samochodowy, spalanie paliw kopalnych i zużywanie się opon.

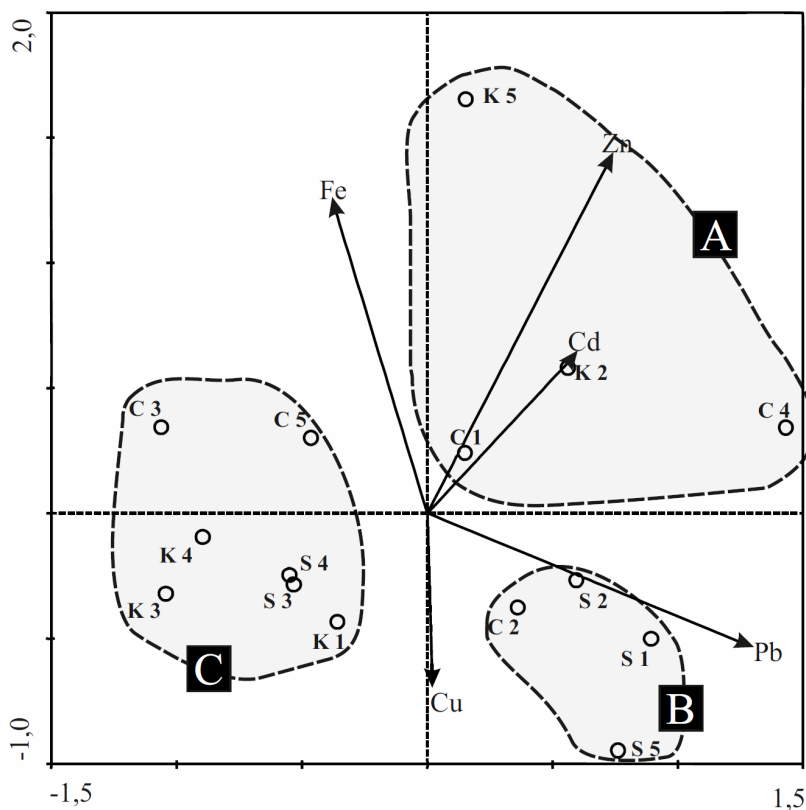
Dendrogram (rys. 1) przedstawia wyniki grupowania stanowisk pod względem zawartości badanych pierwiastków w liściach. Dendrogram wyróżnia 3 ugrupowania, pierwsze pokrywa się ze stanowiskami z kategorii I znajdującymi się w pobliżu hut metali nieżelaznych. W pozostałych dwóch grupach, między którymi jest mniejsza odległość, znalazły się stanowiska zaklasyfikowane do pozostałych dwóch grup. Przeprowadzono również analizę skupień dla wszystkich stanowisk pod względem zawartości badanych pierwiastków w poszczególnych organach. Wyróżnionym klasom stanowisk najbardziej odpowiadał dendrogram uzyskany dla liści. Może to sugerować, że liście są organem najlepiej nadającym się do bioindykacji [5, 6, 9-11].



Rys. 1. Dendrogram analizy skupień zawartości badanych pierwiastków w liściach na poszczególnych stanowiskach

Fig. 1. Cluster analysis dendrogram based on the content of elements in the leaves at different sampling sites

Wyniki ordynacji PCA (rys. 2) przeprowadzono dla koncentracji badanych pierwiastków w liściach na wszystkich badanych stanowiskach. Podobnie jak w przypadku analizy skupień, dla tego organu wyróżniono 3 grupy stanowisk (1, 2 A i B). Wykonana analiza pozwoliła dodatkowo wskazać pierwiastek, który decyduje o przynależności danego stanowiska do poszczególnych grup. Zawartości Zn i Cd wyróżniła 3 stanowiska zlokalizowane w pobliżu hut, a po przeciwnej stronie diagramu w 3 ćwiartce znalazły się stanowiska najmniej zanieczyszczone zaliczone do kategorii III.



Rys. 2. Diagram ordynacji PCA zawartości badanych pierwiastków (oznaczone wektorami) w liściach na poszczególnych stanowiskach (oznaczone punktami)

Fig. 2. PCA ordination diagram based on the contents of analyzed elements (marked by vectors) in leaves at different positions (marked by points)

Wnioski

1. *Robinia pseudoacacia* jest dobrym gatunkiem do bioindykacji, a organem najlepiej nadającym się do tego celu są liście, gdyż pozwalają monitorować zarówno zanieczyszczenie powietrza w danym sezonie wegetacyjnym, jak i zanieczyszczenie gleby.

2. Do celów bioindykacyjnych nie nadają się:
 - pędy, ponieważ trudno jest określić ich wiek, co więcej mało jest danych literaturowych dotyczących tego organu;
 - kora, jako organ wieloletni przez długi czas jest ekspozowana na różne zanieczyszczenia w tym metale ciężkie;
 - nasiona i strąki, ponieważ są one problematyczne w pozyskiwaniu, ponieważ nie wszystkie osobniki owocują, a dodatkowo nasiona są szczególnie chronione ze względu na ich funkcje.

Literatura

- [1] Świercz A. Rola biowskaźników w monitoringu zanieczyszczeń środowiska i rekultywacji terenów przemysłowych. P. A. E. K. 2004;235-241.
- [2] Grodziński W, Yorks TP. Species and ecosystem level bioindicators of airborne pollution: an analysis of two major studies. Water Air Soil Pollut. 1981;16:33-53.
- [3] Bermudez GMA, Rodriguez JH, Pignata ML. Environmental research comparison of the air pollution biomonitoring ability of three Tillandsia species and the lichen Ramalina celastri in Argentina. Environ Res. 2009;109:6-14. DOI: 10.1016/j.envres.2008.08.014.
- [4] Piervittori R. Biomonitoring with Lichenes in the lower susa valley, Piedmont (N. Italy). Act Horticulturae. 1998;457:319-328.
- [5] Akson A, Sahün U, Duman F. Robinia pseudo-acacia L. as a possible biomonitor of heavy metal pollution in Kayseri. Turk J Bot. 2000;24:279-284.
- [6] Moreno E, Sagnotti L, Dinarč-Turell J, Winkler A, Cascella A. Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. Atmos Environ. 2003;37:2967-2977. DOI: 10.1016/S1352-2310(03)00244-9.
- [7] Pacheco AMG, Freitas MC, Barros LIC, Figueira R. Investigating tree bark as an air-pollution biomonitor by means of neutron activation analysis. J Radioanal Nucl Chem. 2001;249(2):327-331.
- [8] Kabata-Pendias A, Pendias M. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [9] Çelik A, Kartal AA, Akdoğan A, Kaska Y. Determining the heavy metal pollution in Denizli (Turkey) by using Robinia pseudo-acacia L. Environ Int. 2005;31:105-112. DOI: 10.1016/j.envint.2004.07.004.
- [10] Gülriz B, Tolunay D, Özden H, Günebakan S. Ecophysiological and seasonal variation in Cd, Pb, Zn and Ni concentrations in the leaves of urban deciduous trees in Istanbul. Environ Pollut. 2006;143:545-554. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.10.050.
- [11] Samecka-Cymerman A, Stankiewicz A, Kolon K, Kempers AJ. Self-organizing feature map (neural networks) as a tool to select the best indicator of road traffic pollution (soil, leaves or bark of Robinia pseudoacacia L.). Environ Pollut. 2009;157(7):2061-2065. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.02.021.

SUITABILITY OF SELECTED *Robinia pseudoacacia* ORGANS FOR BIOINDICATION PURPOSES

Department of Ecology, University of Silesia in Katowice

Abstract: The aim of this study was to determine the suitability of chosen organs of *Robinia pseudoacacia* as bioindicators. Content of selected elements in leaves, shoots, seeds, pods and bark of *R. pseudoacacia* from the area of three cities of Silesia province: Katowice, Chorzow and Siemianowice Śląskie was estimated. In each of the cities five sampling points were selected. Localizations were grouped in three categories differing in terms of the level of pollution (traffic, industrial plants). Statistically significant differences between pollution level of segregated groups in investigated localizations were found. On the basis of PCA and cluster analysis for individual organs sampling points were divided into groups depending on concentration of investigated elements in tissues of *R. pseudoacacia*. Conducted studies suggest that the organ best suitable for bioindication are leaves of *R. pseudoacacia*.

Keywords: *Robinia pseudoacacia*, bioindication, heavy metals

Anna PIOTROWSKA-DŁUGOSZ¹, Jacek DŁUGOSZ², Mirosław KOBIERSKI²
i Edward WILCZEWSKI³

ZRÓŻNICOWANIE ZAWARTOŚCI N-OGÓŁEM ORAZ AKTYWNOŚCI ENZYMÓW PRZEMIAN AZOTU W GLEBIE PŁOWEJ I CZARNEJ ZIEMI REGIONU POMORZA I KUJAW

DIFFERENTIATION OF TOTAL N CONTENT AND THE ACTIVITY OF N-CYCLE ENZYMES IN LUVISOL AND PHAEOZEM OF THE POMORZE AND KUJAWY REGION

Abstrakt: Celem badań było określenie zróżnicowania zawartości N-ogółem (N_{OG}) oraz aktywności ureazy (UR), nitroreduktazy (NR) i poziomu amonifikacji argininy (ADA) w poziomie powierzchniowym gleby płowej oraz czarnej ziemi regionu Pomorza i Kujaw. W tym celu w kwietniu 2007 roku z obu obszarów pobrano po 50 próbek glebowych z punktów zlokalizowanych w sztywnej siatce kwadratów (10m x 10m). Wyniki badań opracowano metodami statystycznymi, a zmienność przestrzenną wybranych parametrów określono za pomocą map rastrowych oraz korelogramów, przedstawiających korelacje przestrzenne badanych zmiennych. Średnia zawartość N-ogółem w glebie płowej wynosiła $0,80 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$, natomiast w czarnej ziemi $1,80 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Aktywność ureazy mieściła się w zakresie $7,30\text{-}19,3 \text{ mg NH}_4^+\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ w czarnej ziemi oraz $0,16\text{-}0,68 \text{ mg NH}_4^+\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ w glebie płowej, natomiast poziom amonifikacji argininy wynosił średnio $4,09 \text{ mg NH}_4^+\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ w czarnej ziemi oraz $1,31 \text{ mg NH}_4^+\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ w glebie płowej. Aktywność nitroreduktazy była zbliżona w obu typach badanych gleb. Wyniki aktywności NR cechowały się wysokim zróżnicowaniem, co potwierdziły współczynniki zmienności wynoszące $CV = 41,9\%$ w glebie płowej oraz $CV = 106,2\%$ w czarnej ziemi, natomiast aktywność UR i ADA oraz zawartość N-ogółem wykazywała średnie zróżnicowanie (CV od 16 do 35%). Większość badanych zmiennych miała skośność dodatnią, a jedynie wyniki zawartości N_{OG} w czarnej ziemi oraz aktywności UR w glebie płowej wykazywały ujemne wartości skośności. Kurtოza mieściła się w zakresie od $-1,369$ do $8,909$ i dla większości badanych cech była ona dodatnia, co świadczy o większej koncentracji wyników wokół średniej w porównaniu do rozkładu normalnego. W obu badanych glebach najwyższe współczynniki korelacji prostej uzyskano pomiędzy zawartością C_{ORG} i N_{OG} . Korelogramy wykazały, że badane zmienne charakteryzowały się zróżnicowaną korelacją przestrzenną, a największą korelację wykazywała aktywność NR w próbkach czarnej ziemi. Mapy przestrzennego rozmieszczenia wyników badanych zmiennych wykazały, że rozmieszczenie wartości każdej z nich wykazywało inny kierunek. Ponadto wartości danej cechy były odmiennie rozmieszczone w obu typach gleb.

Słowa kluczowe: gleba płowa, czarna ziemia, zmienność przestrzenna, N-ogółem, aktywność enzymatyczna, ureaza, nitroreduktaza, poziom amonifikacji argininy

Wprowadzenie

Azot występuje w glebie zarówno w formie organicznej, jak i mineralnej, przy czym zdecydowanie dominują połączenia organiczne, które mogą stanowić do 99% całkowitej zawartości tego pierwiastka [1]. Związki organiczne azotu znajdujące się w glebie ulegają

¹ Zakład Biochemii, Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz, email: apiotr@utp.edu.pl

² Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-029 Bydgoszcz

³ Katedra Agrotechnologii, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. A. Kordeckiego 20, 85-225 Bydgoszcz

złożonym przemianom biochemicznym, podczas których tworzą się dostępne dla roślin związki azotu mineralnego [2]. Na wszystkich etapach tych przemian biorą udział specyficzne enzymy wytwarzane przez mikroorganizmy i działające tylko wewnątrz żywych komórek lub wydzielane do środowiska i działające pozakomórkowo [3, 4]. Niektóre enzymy mogą być wydzielane także przez rośliny w odpowiedzi na obecność odpowiedniego substratu. Rośliny wykazywały aktywność ureazy w obecności mocznika, a nie wytwarzały jej, gdy źródłem azotu był azotan amonowy [5]. Także reduktaza azotanowa jest enzymem adaptacyjnym wytwarzanym tylko w obecności substratu - azotanów [6]. Obecnie coraz częściej wyznacznikiem biologicznej aktywności gleby jest zdolność danej gleby do amonifikacji argininy. Proces ten zachodzi tylko wewnątrzkomórkowo i jest ściśle związany z zawartością i aktywnością biomasy mikrobiologicznej [7].

Aktywność specyficznych enzymów obiegu N świadczy o intensywności przemian związków azotu w środowisku i może być wskaźnikiem dostępności azotu dla roślin [8, 9].

Chociaż przemianom azotu glebowego i uczestniczącym w nim enzymom poświęca się w literaturze krajowej dużo miejsca [10-13], badania te prowadzi się jednak zwykle w doświadczeniach wazonowych lub mikropoletkowych w warunkach ściśle kontrolowanych. Nie ma natomiast wyników badań dotyczących zmienności przestrzennej aktywności tych enzymów w większej skali, np. w skali pola uprawnego, co może mieć znaczenie zarówno poznawcze, jak i praktyczne. Aktywność enzymatyczna gleby, podobnie jak inne parametry biologiczne, wykazuje bardzo dużą zmienność przestrzenną, której badania pozwolą ocenić rzeczywiste zmiany właściwości środowiska glebowego [14]. Często bowiem badania właściwości gleby na danym obszarze (np. polu uprawnym) wykonuje się w jednym lub kilku miejscach i na podstawie pojedynczych wyników podejmuje się decyzje dotyczące jego użytkowania.

W związku z powyższym celem pracy było rozpoznanie i charakterystyka zróżnicowania zawartości azotu ogółem oraz enzymów biorących udział w jego przemianach zachodzących w skali pola uprawnego.

Materiał i metody

Do badań wybrano glebę płąwą i czarną ziemię, które są dominującymi glebami na obszarze Pomorza i Kujaw. Próbkę glebowe obu typów gleb pobrano z pola uprawnego położonego w miejscowości Orlinek (k. Mroczy), na którym uprawiana była pszenica ozima. Wybrane do badań gleby mimo tego samego utworu macierzystego charakteryzowały się zarówno odmienną budową morfologiczną, jak i odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi oraz zróżnicowaną aktywnością mikrobiologiczną i biochemiczną. Wybrane do badań obszary były położone jak najbliżej siebie, aby wykluczyć wpływ innych czynników na analizowane parametry glebowe. Na wyznaczonym do badań obszarze wyznaczono 100 punktów węzłowych (po 50 dla gleby płowej i czarnej ziemi), w otoczeniu których pobrano po 10 indywidualnych próbek glebowych. Próbkę glebowe z poziomu orno-próchniczego profilu glebowego pobrane zostały jednocześnie z obu obszarów reprezentujących każdy typ gleby w kwietniu 2007 r. (faza strzelania w żdźbło pszenicy ozimej).

Aktywność ureazy oznaczona została według metody Kandeler i Gerber [15], natomiast aktywności NR i ADA zgodnie z procedurą opisaną przez Kandeler [16]. Badania aktywności enzymów zostały przeprowadzone na glebach świeżych przechowywanych w temperaturze 4°C nie dłużej niż dwa tygodnie. Analizy podstawowych właściwości chemicznych gleby, takie jak pH w H₂O metodą potencjometryczną, węgiel organiczny i azot ogółem analizatorem Vario Max CN firmy Elementar, przeprowadzono na próbkach powietrznie suchych i przesianych przez sito o średnicy oczek 2 mm.

Wyniki opracowano statystycznie przy zastosowaniu programu STATISTICA v. 8.0. Dla populacji uzyskanych wyników obliczono miary położenia (średnią arytmetyczną i geometryczną oraz medianę), miary zmienności (odchylenie standardowe - SD, współczynnik zmienności - CV%) oraz miary asymetrii i koncentracji (skośność i kurtozę). Dla zobrazowania zmienności przestrzennej badanych cech wykreślono mapy rastrowe oraz wyrysowano korelogramy, przedstawiające korelacje przestrzenne badanych zmiennych. Analizy geostatystyczne wykonano z użyciem programu ISATIS firmy Geovariance.

Wyniki i ich omówienie

Wyniki podstawowych parametrów statystycznych badanych zmiennych zamieszczono w tabeli 1. Analiza wariancji wykazała, że zawartość wszystkich badanych parametrów chemicznych (N_{OG}, C_{ORG}, pH_{KCl}) oraz aktywność UR i ADA były istotnie wyższe w czarnej ziemi, niż w glebie płowej ($p < 0,05$), przy czym poziom amonifikacji argininy był trzykrotnie wyższy w czarnej ziemi niż w glebie płowej, a ureazy aż sześciokrotnie. Jedyne w przypadku aktywności NR różnica pomiędzy wartościami uzyskanymi w obu badanych typach gleb nie były statystycznie istotne.

Wyniki zawartości N_{OG}, C_{ORG} oraz aktywność NR oznaczone w czarnej ziemi wykazały większe rozproszenie niż w glebie płowej, na co wskazują większe różnice pomiędzy wartością minimalną a maksymalną oraz większe wartości współczynnika zmienności. Odwrotna tendencja miała miejsce w przypadku aktywności UR, ADA oraz wartości pH_{KCl}.

Współczynnik zmienności obliczony dla zawartości C_{ORG} i pH_{KCl} mieścił się w zakresie zmienności niskiej (CV między 0-15%) zgodnie z klasyfikacją podaną przez Wildinga [17]. W średniej klasie zmienności mieściła się aktywność UR i ADA. Najbardziej zróżnicowane względem średniej były wyniki aktywności nitroreduktazy posiadające współczynnik zmienności wynoszący CV = 41,9% dla gleby płowej oraz aż 106,2% dla czarnej ziemi.

Dla określenia asymetrii i koncentracji uzyskanych wyników w stosunku do kształtu krzywej rozkładu normalnego wyznaczono skośność oraz kurtozę. Większość badanych zmiennych miała skośność dodatnią, co wskazuje na niewielką prawostronną asymetrię rozkładu, tj. większość wyników była mniejsza od średniej arytmetycznej. Ujemne wartości skośności stwierdzono jedynie dla wyników zawartości N_{OG} w czarnej ziemi oraz aktywności UR w glebie płowej, co wskazuje na asymetrię lewostronną. Kurtoza, która jest miarą koncentracji cechy wokół średniej, obliczona dla badanych zmiennych mieściła się w szerokim zakresie od -1,369 do 8,909. Większość badanych cech miała kurtozę dodatnią, co świadczy o większej koncentracji wyników wokół średniej niż w przypadku rozkładu

normalnego. Jedynie wyniki zawartości C_{ORG} w obu typach gleb oraz pH_{KCl} i aktywności ADA w czarnej ziemi miały kurtozę ujemną, co świadczy o mniejszej koncentracji wyników wokół średniej niż w przypadku rozkładu normalnego.

Tabela 1

Parametry statystyczne badanych zmiennych ($n = 50$)

Table 1

Statistical parameters of variables studied ($n = 50$)

Zmien- na Varia- ble	Typ gleby Soil type	Mini- mum Minimum	Maksi- mum Maximum	Średnia arytme- tyczna Arithmetic mean	Średnia geome- tryczna Geometric mean	Me- diana Median	SD	Skośność Skewness	Kurtoza Kurtosis	CV [%]
N_{OG}	1	0,68	0,99	0,80	0,80	0,80	0,068	0,627	0,208	8,5
	2	1,41	3,02	1,80	1,87	1,85	0,294	-1,359	3,540	16,3
UR	1	0,16	0,68	2,09	1,83	2,18	0,738	-0,918	1,594	35,3
	2	7,30	19,3	12,6	13,4	12,6	2,188	0,358	1,515	17,4
NR	1	0,17	1,08	0,37	0,34	0,34	0,153	2,381	8,909	41,9
	2	0,03	1,53	0,34	0,24	0,29	0,358	2,158	4,341	106,2
ADA	1	0,60	3,12	1,31	1,24	1,28	0,450	1,681	4,923	34,4
	2	2,93	5,99	4,09	4,03	3,95	0,742	0,664	-0,392	18,1
C_{ORG}	1	5,51	9,0	7,25	7,21	7,13	0,877	0,160	-0,745	12,8
	2	13,1	25,1	18,7	18,5	18,4	2,827	0,175	-0,170	15,1
pH_{KCl}	1	4,11	5,76	-	4,69	4,62	0,410*	0,834	0,289	8,7
	2	6,45	7,13	-	6,78	6,75	0,211*	0,061	-1,369	9,2

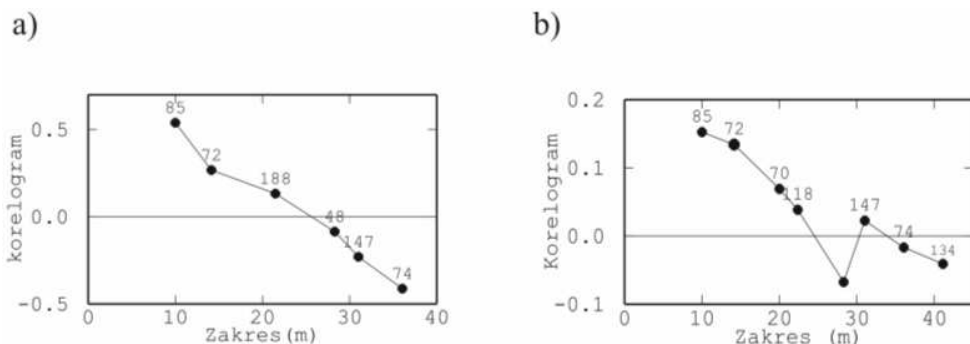
1 - Gleba płowa, Luvisol, 2 - Czarna ziemia, Phaeozem, N_{OG} - zawartość azotu ogółem, total nitrogen content [$g \cdot kg^{-1}$], UR - aktywność ureazy, urease activity [$mg N-NH_4^+ \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$], NR - aktywność nitroreduktazy, nitrate reductase activity [$mg N-NO_2 \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$], ADA - poziom amonifikacji arginy, arginine deaminase activity [$mg N-NH_4^+ \cdot kg^{-1} \cdot h^{-1}$], C_{ORG} - zawartość węgla organicznego, organic carbon content [$g \cdot kg^{-1}$], SD - odchylenie standardowe, standard deviation, CV [%] - współczynnik zmienności, coefficient of variation, * - odchylenie geometryczne, geometric deviation

Najbardziej odbiegający od symetrii rozkład populacji wyników uzyskano dla aktywności NR w obu typach gleb. Wysoka skośność świadczy o tym, że większość wyników tej zmiennej była większa od średniej, a bardzo wysoka dodatnia kurtoza (8,909 oraz 4,341) wskazuje, że wyniki były bardziej skoncentrowane wokół średniej niż w przypadku rozkładu normalnego.

Aby określić zależności pomiędzy badanymi zmiennymi, wykonano analizę korelacji prostej. Ponieważ większość ze współczynników korelacji pomiędzy badanymi zmiennymi była nieistotna lub bardzo niska, nie przedstawiono ich w formie tabeli. Najwyższe współczynniki korelacji uzyskano pomiędzy zawartością C_{ORG} i N_{OG} ($r = 0,913$; $p < 0,001$ - w czarnej ziemi oraz $r = 0,778$; $p < 0,001$ w glebie płowej). Ponadto istotne, choć niższe, współczynniki korelacji uzyskano pomiędzy wartościami pH_{KCl} oraz aktywnością ADA ($r = 0,409$ w czarnej ziemi oraz $r = 0,374$; $p < 0,05$ w glebie płowej). Zawartość N_{OG} była dodatkowo skorelowana z aktywnością ADA w glebie płowej ($r = 0,496$; $p < 0,05$) oraz aktywnością UR w czarnej ziemi ($r = 0,286$; $p < 0,05$).

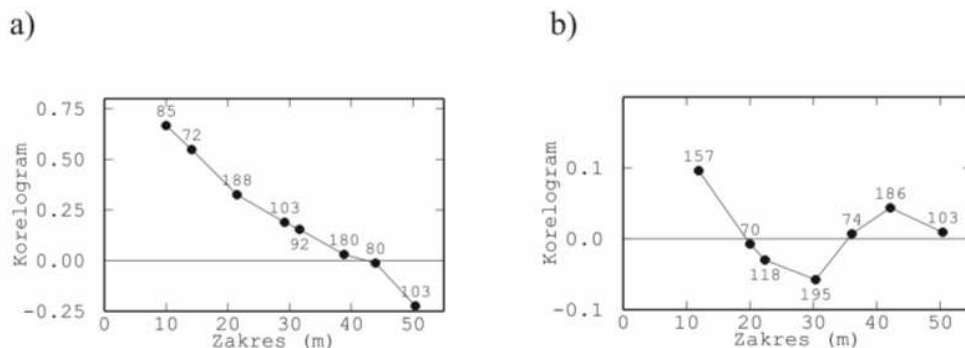
Wykreślone korelogramy wykazały, że badane zmienne charakteryzowały się zróżnicowaną korelacją przestrzenną. Największą korelację przestrzenną wykazywała aktywność NR w próbkach czarnej ziemi (rys. 1a), natomiast mniej skorelowane

przestrzennie były wyniki aktywność NR w próbkach pobranych z gleby płowej (rys. 1b). Podobne korelogramy uzyskane dla ADA wskazują na podobny kierunek rozmieszczenia przestrzennego wyników tej aktywności w obydwu badanych glebach. Jednakże również w przypadku ADA wykazano większą korelację przestrzenną jej aktywności w próbkach czarnej ziemi (rys. 2a) w porównaniu do gleby płowej (rys. 2b).



Rys. 1. Przestrzenna korelacja wyników aktywności nitroreduktazy (NR) w czarnej ziemi (a) i w glebie płowej (b)

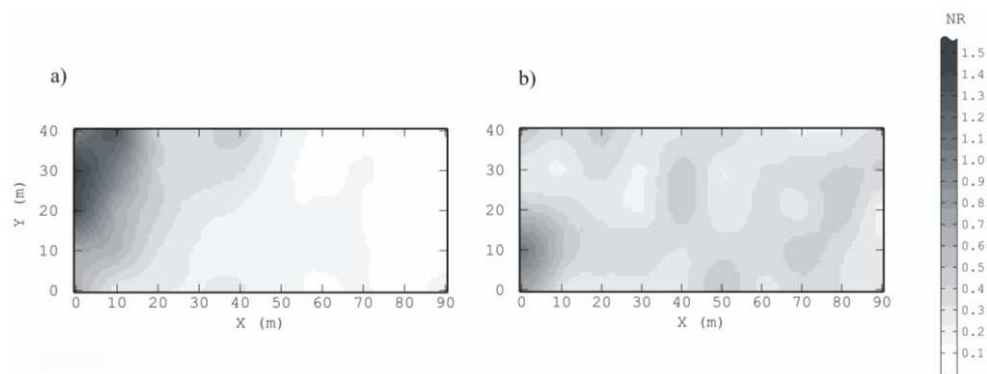
Fig. 1. Spatial correlation of nitrate reductase activity (NR) in Phaeozem (a) and in Luvisol (b)



Rys. 2. Przestrzenna korelacja poziomu amonifikacji argininy (ADA) w czarnej ziemi (a) i w glebie płowej (b)

Fig. 2. Spatial correlation of arginine deaminase activity (ADA) in Phaeozem (a) and in Luvisol (b)

Mapy rastrowe wykazały, że rozmieszczenie wartości każdej ze zmiennych na badanym obszarze wykazywało inny kierunek i ta sama zmienna była inaczej rozmieszczona w obu typach gleb. Przykładowo na mapie obrazującej zmienność aktywności nitroreduktazy w czarnej ziemi najwyższe jej wartości wystąpiły w zachodniej części obszaru (na całej szerokości) i systematycznie zmniejszały się w kierunku wschodnim (rys. 3a). Aktywność NR w glebie płowej była natomiast rozmieszczona nieregularnie (rys. 3b).



Rys. 3. Przestrzenne rozmieszczenie wyników aktywności nitroreduktazy (NR) w glebie płowej (a) i w czarnej ziemi (b)

Fig. 3. Spatial distribution of nitrate reductase activity (NR) in Luvisol (a) and in Phaeozem (b)

Podsumowanie

Wartości analizowanych parametrów różniły się znacznie pomiędzy badanymi typami gleb, jak też wykazywały dużą zmienność w obrębie badanych obszarów. Z większymi wartościami zawartości C_{ORG} i N_{OG} uzyskanymi w czarnej ziemi wiązało się także większe zróżnicowanie populacji wyników tych zmiennych mierzone współczynnikiem zmienności (CV%). Odwrotna tendencja wystąpiła natomiast w przypadku aktywności UR i ADA. Bardziej zróżnicowane, choć niższe, były wyniki ich aktywności uzyskane w glebie płowej.

Badania wykazały istnienie zmienności przestrzennej analizowanych parametrów, przy czym każdy parametr wykazywał inny kierunek tej zmienności i był inny w obu typach gleby. Większą zmienność przestrzenną wykazywały badane właściwości w czarnej ziemi w porównaniu z glebą płąwą. Uzyskano wyraźnie większą zmienność przestrzenną wyników aktywności enzymatycznej w porównaniu do zmienności właściwości chemicznych.

Poznanie charakteru zmienności różnych właściwości gleby, jak również współzależności pomiędzy nimi może dać obraz rzeczywistych warunków rozwoju i płonowania roślin oraz pozwolić na regulowanie w sposób świadomy przestrzennego rozkładu poszczególnych parametrów. Do właściwej oceny jakości gleby i rozwoju metod tej oceny konieczne jest jednak kompleksowe badanie zmienności przestrzennej cech fizykochemicznych, mikrobiologicznych i biochemicznych różnych typów gleb pozostających w różnym użytkowaniu. Zbyt duża jednak zmienność aktywności enzymatycznej (jak w przypadku aktywności nitroreduktazy w tych badaniach) może wskazywać na ograniczenia jej przydatności jako wskaźnika pomocniczego w podejmowaniu decyzji dotyczących użytkowania danego obszaru.

Podziękowania

Badania finansowane przez MNiSW w ramach projektu badawczego N 310 030 32/1588.

Literatura

- [1] Lityński T, Jurkowska H. Żywność gleby i odżywianie się roślin. Warszawa: PWN; 1982.
- [2] Wyczółkowski AI, Dąbek-Szreniawska M. *Acta Agrophys.* 2005;3:37-61.
- [3] Kobus J. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1996;440:151-173.
- [4] Paul EA, Clark FE. *Soil Microbiology and Biochemistry.* San Diego: Academic Press; 1996.
- [5] Geisseler D, Horwath WR, Joergensen RG, Ludwig B. *Soil Biol Biochem.* 2010;42:2058-2067. DOI: 10.1016/j.soilbio.2010.08.021.
- [6] Abdelmagid HM, Tabatabai MA. *Soil Biol Biochem.* 1987;19:421-427.
- [7] Kaszubiak H, Durska G. *Pol J Soil Sci.* 1992;5:165-170.
- [8] Burket JZ, Dick RP. *Biol Fertil Soils.* 1998;27:430-438.
- [9] Deng SP, Tabatabai MA. *Biol Fertil Soils.* 1996;22:202-207.
- [10] Barabasz W. *Post Mikrobiol.* 1991;30(4):395-410.
- [11] Barabasz W. *Post Mikrobiol.* 1992;31(1):3-33.
- [12] Łoginow W, Szychaj-Fabisiak E. *Post Nauk Roln.* 1985;32:3-15.
- [13] Szjidak L, Gaca W. *Chem Ecol.* 2010;26:123-143. DOI: 10.080/02757540.2010.501028.
- [14] Piotrowska A, Długosz J, Namysłowska-Wilczyńska B, Zamorski R. *Biol Fertil Soils.* 2011;47:101-109. DOI: 10.1007/S00374-010-0507-3.
- [15] Kandeler E, Gerber H. *Biol Fertil Soils.* 1988;6:68-72.
- [16] Kandeler E. *Enzymes Involved in Nitrogen Metabolism.* W: *Methods in Soil Biology.* Scinner F, Öhlinger R, Kandeler E, Mrgesin R, editors. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag; 1995:163-184.
- [17] Wilding LP. *Spatial variability: its documentation, accommodation, and implication to soil surveys.* W: *Soil spatial variability.* Nielsen DR, Bouma J, editors. Wageningen: Pudoc; 1985:166-194.

DIFFERENTIATION OF TOTAL N CONTENT AND THE ACTIVITY OF N-CYCLE ENZYMES IN LUVISOL AND PHAEOZEM OF THE POMORZE AND KUJAWY REGION

¹Division of Biochemistry, Department of Soil Science and Soil Protection

²Department of Soil Science and Soil Protection

³Department of Plant Cultivation

Faculty of Agriculture and Biotechnology, University of Technology and Life Sciences, Bydgoszcz

Abstract: The objective of this study was to evaluate and compare the spatial differentiation of total-N content and urease (UR), nitrate reductase (NR) and arginine deaminase (ADA) activities in the surface horizon of Luvisol and Phaeozem of the Pomorze and Kujawy region. 50 soil samples from both study areas were collected in April 2007 in a square sampling grid (90 m x 40 m). The results were evaluated with the use of classic statistical and modern geostatistical methods. Spatial variability of the investigated parameters was evaluated by using empirical semivariograms with adjusted theoretical mathematical model of variograms. Raster maps of the studied properties were drawn. Mean value of total-N content in Luvisol samples was 0.80 g·kg⁻¹, while in case of Phaeozem it amounted to 1.80 g·kg⁻¹. Urease activity ranged 7.30-19.3 mg NH₄·kg⁻¹·h⁻¹, while arginine deaminase activity was 4.09 mg NH₄·kg⁻¹·h⁻¹ in Phaeozem and 1.31 mg NH₄·kg⁻¹·h⁻¹ in Luvisol. The nitrate reductase activity was similar in samples of both types of soils. Differentiation of NR activity was very high, what was confirmed by coefficients of variation values (CV%) amounting for 41.9% in Luvisol and 106.2% in Phaeozem, while UR, ADA activity and total-N content showed a moderate variability (CV = 16-35%). The kurtosis ranged from -1.369 to 8.909 and most of variables studied shown the positive values of this parameter, suggesting higher concentration of the data around the average value compared with the normal distribution. In both soil studied the highest positive correlation coefficients were found between C_{ORG} and N_{TOT} content. Correlograms displayed various spatial correlation of properties determined and the highest spatial correlation was calculated for NR activity in Phaeozem. The raster maps showed that the distribution of each variable had the different direction in the area studied and the same variable was distributed diversely in both topsoils.

Keywords: Luvisol, Phaeozem, spatial variability, total-N, enzymatic activity, urease, nitrate reductase, arginine deaminase activity

Dariusz ROPEK¹ i Janina GOSPODAREK¹

WPLYW ROPOPOCHODNYCH NA ZDOLNOŚĆ DO MIGRACJI NICIENIA OWADOBÓJCZEGO *Steinernema feltiae*

EFFECT OF OIL DERIVATIVES ON THE MIGRATION ABILITY OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODE *Steinernema feltiae*

Abstrakt: Celem przeprowadzonych badań było poznanie wpływu benzyny, oleju napędowego i oleju silnikowego na zdolność nicienia *S. feltiae* do migracji z miejsca zanieczyszczonego tymi substancjami. Oceniano również śmiertelność larw inwazyjnych *S. feltiae* aplikowanych na podłoże zanieczyszczone substancjami ropopochodnymi. Silne zanieczyszczenie ropopochodnymi powodowało zamieranie nicieni, zanim zdołały opuścić miejsce, na które je aplikowano. Zastosowanie benzyny w stężeniu $8000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ powodowało największą śmiertelność larw inwazyjnych spośród zastosowanych substancji ropopochodnych i ich dawek. Mniejsze stężenia substancji ropopochodnych stymulowały larwy inwazyjne do migracji z miejsca skażonego. Nicienie *S. feltiae* migrował z miejsc zanieczyszczonych, unikając w ten sposób niekorzystnego wpływu toksyn.

Słowa kluczowe: *Steinernema feltiae*, ropopochodne, migracja

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie środowiska ropopochodnymi należy do jednych z groźniejszych zagrożeń dla środowiska naturalnego. Ropopochodne często zanieczyszczają środowisko glebowe. Ważną grupą organizmów glebowych są nicienie owadobójcze, które zaliczamy do mezofauny glebowej. Bezkręgowce glebowe są wykorzystywane do monitorowania stopnia zanieczyszczenia środowiska substancjami ropopochodnymi [1, 2]. Interesującym zagadnieniem jest zachowanie się larw inwazyjnych nicieni w obecności ropopochodnych. Czy larwy inwazyjne nicieni mają mechanizmy chroniące je przed niekorzystnym wpływem tych substancji np. poprzez unikanie kontaktu z substancją toksyczną. Celem badań była weryfikacja hipotezy, że larwy inwazyjne nicienia *S. feltiae* aktywnie migrują z miejsca zanieczyszczonego ropopochodnymi, aby uniknąć ich toksycznego wpływu.

Materiał i metody

Przeprowadzono doświadczenie laboratoryjne nad wpływem ropopochodnych na migrację larw inwazyjnych nicienia owadobójczego *S. feltiae*. Przygotowano szalki Petriego (o średnicy 9 cm) z warstwą agaru (30 gramów agaru na 1 dm^3 wody destylowanej). W centrum szalki umieszczono krążek agaru o średnicy 1 cm zawierający ropopochodne. Ropopochodne stosowano osobno w stężeniu: 2000, 4000, 6000 i $8000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. W centrum krążka umieszczano krople zawiesiny zawierającej 100 larw inwazyjnych nicienia. Wodę usuwano przez dotknięcie kropli rogiem bibuły filtracyjnej. Na spodzie szalki wyznaczono pięć okręgów: 0 - promień 0,5 cm, w którym umieszczano krążek skażonego agaru, 1 - promień 0,5-1,5 cm, 2 - promień 1,5-2,5 cm, 3 - promień 2,5-3,5 cm i 4 - promień 3,5-4,5 cm. Zachowanie się larw inwazyjnych i ich

¹ Katedra Ochrony Środowiska Rolniczego, Uniwersytet Rolniczy, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel. 12 662 44 02, email: rropek@cyf-kr.edu.pl, rrgospo@cyf-kr.edu.pl

przemieszczanie się obserwowano pod lupą binokularną. Obserwacje prowadzono po 60 i 120 minutach. Doświadczenie założono w czterech powtórzeniach w temperaturze 22°C.

Współczynnik migracji (M) obliczono według Westermana [3] z modyfikacjami i zdefiniowano go jako średnią odległość migracji larw inwazyjnych podczas trwania doświadczenia:

$$M = \frac{R_0 \cdot 0 + R_1 \cdot 1 + R_2 \cdot 2 + R_3 \cdot 3 + R_4 \cdot 4}{R_0 + R_1 + R_2 + R_3 + R_4} \text{ [cm]}$$

gdzie: R_0, R_1, R_2, R_3 i R_4 - liczba larw inwazyjnych w każdym z okręgów. Przyjęto, że larwy inwazyjne znajdujące się w okręgu 0 nie migrowały z miejsca aplikacji, a te, które opuściły miejsce aplikacji, dotarły do środka okręgu, w którym się znajdowały podczas wykonywania obserwacji. Larwy inwazyjne znajdujące się w okręgu 1 pokonały 1 cm, w 2 - 2, w 3 - 3 i w 4 okręgu - 4 cm.

Po zakończeniu obserwacji dotyczących migracji larw inwazyjnych nicien obserwowano również, czy nicienie przeżyły kontakt z substancjami ropopochodnymi. Żywność larw inwazyjnych oceniano na podstawie ich aktywności. Larwy, których ciało było całkowicie wyprostowane, uznano za martwe. Przeprowadzono analizę wariancji dwuczynnikową ANOVA (Statistica 10, StatSoft). Obliczono przedziały krytyczne Newmana-Keulsa, a wartość ostatniego kroku posłużyła do różnicowania średnich przy poziomie istotności $p < 0,05$.

Wyniki i dyskusja

Zastosowane w doświadczeniu ropopochodne w istotny sposób wpłynęły na migrację larw inwazyjnych nicienia *S. feltiae* (tab. 1).

Tabela 1

Wpływ ropopochodnych na migrację larw inwazyjnych *S. feltiae*

Table 1

Effect of oil derivatives on migration of *S. feltiae* infective juveniles

Ropopochodne Oil derivatives (b)	Współczynnik migracji / Migration rate (M)					Σ
	Dawka / Dose [mg·dm ⁻³] (a)					
	0	2000	4000	6000	8000	
	Po 60 minutach / After 60 minutes					
Benzyna bezołowiowa Unleaded petrol	0,14	0,36	0,10	0,03	0,03	0,13
Olej napędowy/Diesel oil		0,46	0,71	0,23	0,09	0,33
Olej silnikowy/Used engine oil		0,85	0,72	0,27	0,17	0,43
Σ	0,14	0,56	0,51	0,18	0,11	-
<i>NIR_{p<0,05}</i> / <i>LSD_{p<0,05}</i> : a - 0,059, b - 0,039, a × b - 0,130						
	Po 120 minutach / After 120 minutes					
Benzyna bezołowiowa Unleaded petrol	0,15	0,49	0,15	0,06	0,04	0,18
Olej napędowy/Diesel oil		1,38	1,16	0,45	0,23	0,67
Olej silnikowy/Used engine oil		1,20	1,03	0,43	0,15	0,61
Σ	0,15	1,02	0,78	0,31	0,18	-
<i>NIR_{p<0,05}</i> / <i>LSD_{p<0,05}</i> : a - 0,067, b - 0,044, a × b - 0,148						

M - współczynnik obliczony według wzoru podanego przez Westermana [3]

M - coefficient calculated from formula provided by Westerman [3]

Zaobserwowano istotny wpływ zarówno rodzaju, jak i stężenia zastosowanej substancji ropopochodnej. W obiektach niezanieczyszczonych migracja larw inwazyjnych była niewielka i na stosunkowo niedużą odległość od miejsca ich aplikacji. Po 120 minutach współczynnik migracji nicieni był nieznacznie większy niż po 60 minutach od rozpoczęcia obserwacji.

W obiektach silnie zanieczyszczonych benzyną (8000 mg·dm⁻³) współczynnik migracji był najmniejszy. Również zanieczyszczenie podłoża olejem napędowym i olejem silnikowym najwyższą badaną dawką wpłynęło negatywnie na migrację nicieni z miejsca aplikacji, jednak w mniejszym stopniu niż benzyną. Benzyna w dawkach 4000 i 6000 mg·dm⁻³ również wpływała niekorzystnie na migrację nicieni w porównaniu do niezanieczyszczonej kontroli. Jedynie w najniższym badanym stężeniu zaobserwowano wyraźną stymulację migracji nicieni z miejsca zanieczyszczonego benzyną. W przypadku oleju napędowego i oleju silnikowego zwiększoną migrację nicieni z miejsca zanieczyszczonego obserwowano już przy stężeniach 4000 i 6000 mg·dm⁻³.

Tabela 2

Wpływ ropopochodnych na śmiertelność larw inwazyjnych *S. feltiae*

Table 2

Effect of oil derivatives on mortality of *S. feltiae* infective juveniles

Ropopochodne Oil derivatives (b)	Współczynnik migracji / Migration rate (M)					Σ
	Dose [mg·dm ⁻³] (a)					
	0	2000	4000	6000	8000	
Po 60 minutach / After 60 minutes						
Benzyna bezołowiowa Unleaded petrol	0,0	6,3	19,5	39,8	49,5	23,0
Olej napędowy Diesel oil		6,3	11,5	15,5	22,8	11,2
Olej silnikowy Used engine oil		3,3	13,0	17,3	23,3	11,3
Σ	0,0	5,3	14,8	24,2	31,8	-
<i>NIR_{p<0,05} / LSD_{p<0,05}; a - 4,43, b - 2,92, a × b - 9,74</i>						
Po 120 minutach / After 120 minutes						
Benzyna bezołowiowa Unleaded petrol	0,0	8,0	22,0	48,8	77,3	31,2
Olej napędowy Diesel oil		7,8	13,8	18,5	25,0	13,0
Olej silnikowy Used engine oil		5,8	16,8	24,3	41,0	17,55
Σ	0,0	7,2	17,5	30,5	47,8	-
<i>NIR_{p<0,05} / LSD_{p<0,05}; a - 3,83, b - 2,52, a × b - 8,42</i>						

Aby dokładniej zanalizować wpływ ropopochodnych na zdolność do migracji larw inwazyjnych nicienia *S. feltiae*, obserwowano również ich aktywność. Kształt larw inwazyjnych może świadczyć o ich reakcji na czynniki środowiska. Ciało larw inwazyjnych całkowicie wyprostowane świadczy, że osobniki te są martwe. Na tej podstawie oceniono, czy larwy inwazyjne, które zostały naniesione na zanieczyszczone ropopochodnymi miejsce na szalce, przeżyły (tab. 2). Nicienie wprowadzone na niezanieczyszczone podłoże pozostały żywe przez cały czas trwania doświadczenia, natomiast na szalkach, gdzie zastosowano ropopochodne, larwy inwazyjne zamierały już po

60 minutach kontaktu z tymi zanieczyszczeniami. Największą śmiertelność zanotowano w przypadku zastosowania najwyższych stężeń ropopochodnych. Szczególnie toksyczny okazał się wpływ benzyny. Również w innych badaniach wykazano niekorzystny wpływ benzyny na tę grupę nicieni glebowych [4]. Wysoka śmiertelność larw inwazyjnych w kontakcie z ropopochodnymi tłumaczy w pewnym stopniu niewielką migrację larw inwazyjnych ze skażonego miejsca.

Podsumowanie

Benzyna okazała się najbardziej toksyczna, powodująca wysoką śmiertelność larw inwazyjnych *S. feltiae*. Olej napędowy i zużyty olej silnikowy w niższych z zastosowanych dawk stymulują migrację larw inwazyjnych *S. feltiae* z miejsc zanieczyszczonego. Nicień *S. feltiae* może migrować z miejsc zanieczyszczonych, unikając w ten sposób niekorzystnego wpływu toksyn, o ile stężenie tych substancji nie jest zbyt duże.

Podziękowanie

Badania zostały sfinansowane ze środków budżetowych na naukę w latach 2009-2012 jako projekt N N305 151537.

Literatura

- [1] Corter J, Gomot-De Vaufflery A, Poinso-Balaguer N, Gomot L, Texier Ch, Cluzeau D. The use of invertebrate soil fauna in monitoring pollutant effects. *Eur J Soil Biol.* 1999;35(3):115-134.
- [2] Jaworska M, Gospodarek J. Occurrence of selected groups of soil invertebrates in conditions of soil polluted with oil derivatives. *Ecol Chem Eng A.* 2006;13(6):521-528.
- [3] Westerman PR. Biological control of *Otiorhynchus sulcatus* by insect parasitic nematodes, *Heterorhabditis* spp., at low temperatures; a system analytical approach. Thesis Landbouuniversiteit Wageningen. 1997.
- [4] Gospodarek J, Jaworska M. Pathogenicity of *Steinernema feltiae* in oil-polluted soil. *IOBC/WPRS Bulletin.* 2009;45:406-408.

EFFECT OF OIL DERIVATIVES ON THE MIGRATION ABILITY OF ENTOMOPATHOGENIC NEMATODES

Department of Agriculture Environmental Protection, University of Agriculture in Kraków

Abstract: The aim of the research was to evaluate the effect of unleaded petrol, diesel oil and used engine oil on the migration ability of *S. feltiae* from contaminated area. Also the mortality rate of nematodes applied on contaminated area was investigated. Nematodes applied on highly contaminated area died before they were able to leave contaminated site. Most toxic effect on nematodes had unleaded petrol applied in dose 8000 mg · dm⁻³. Lower doses of oil derivatives stimulated nematodes larvae to migration from contaminated area. *S. feltiae* migrates from contaminated area to avoid toxic effect of oil derivatives.

Keywords: *Steinernema feltiae*, oil derivatives, migration

Anetta SIWIK-ZIOMEK¹ i Jan KOPER¹

WPLYW NAWOŻENIA OBORNIKIEM I DOBORU ROŚLIN NA ZAWARTOŚĆ SIARCZANÓW(VI) I AKTYWNOŚĆ ARYLOSULFATAZY W GLEBIE PŁOWEJ

EFFECT OF MANURE FERTILISATION AND PLANT SELECTION ON THE CONTENT OF SULPHATES(VI) AND THE ACTIVITY OF ARYLSULPHATASE IN LUVISOL

Abstrakt: Celem pracy było zbadanie wpływu zróżnicowanych dawek obornika (0, 20, 40, 60 i 80 Mg · ha⁻¹) na zawartość siarki siarczanowej(VI) oraz aktywność arylosulfatazy w glebie płowej. Materiał glebowy pobrano w trakcie uprawy roślin w latach 2001-2003 w dwu zmianowaniach: I: zubożającego w materię organiczną (ziemiaki, pszenica ozima, jęczmień jary) oraz II: wzbogacającego w materię organiczną (ziemiaki, pszenica ozima + gorczyca, jęczmień jary + wsiewka koniczyny). Zastosowane w doświadczeniu zmianowanie z udziałem gorczycy białej i wsiewki koniczyny zwiększało w badanej glebie w analizowanym zmianowaniu zawartość związków węgla organicznego, azotu i siarki. Także aktywność arylosulfatazy była średnio półtora raza większa w próbkach glebowych pobranych z obiektów z udziałem międzyplonów. W obydwu zmianowaniach stwierdzono wpływ obornika na zawartość związków węgla, azotu, siarki oraz aktywność arylosulfatazy. Dawki nawozu naturalnego w ilości 60 i 80 Mg · ha⁻¹ powodowały największe nagromadzenie w badanej glebie węgla organicznego, azotu ogółem oraz siarki przyswajalnej, ale tylko w zmianowaniu z wsiewkami. W zmianowaniu bez udziału wsiewek stwierdzono największą zawartość siarki siarczanowej w próbkach pobranych z obiektów nawożonych obornikiem w ilości 20 i 80 Mg · ha⁻¹.

Słowa kluczowe: nawożenie, siarka siarczanowa(VI), arylosulfataza

Wprowadzenie

W Europie w latach 90. ograniczono emisję siarki do atmosfery stanowiącej przyczynę skażeń środowiska glebowego. W wyniku tych działań ekologicznych oraz zmian asortymentu stosowanych nawozów obserwuje się deficyt siarki w glebach [1]. Krążenie siarki w przyrodzie odbywa się dzięki procesom chemicznym, jednak główną rolę odgrywają w nim procesy biochemiczne, w których biorą udział organizmy glebowe, autotroficzne i heterotroficzne [2]. Arylosulfataza hydrolizuje aromatyczne estry siarczanowe (R-O-SO₃) do fenoli (R-OH) i nieorganicznych siarczanów (SO₄²⁻), które są przyswajalne dla roślin [3]. Niedobór siarki w glebie uniemożliwia roślinom wykształcenie odpowiedniego plonu biomasy, a równocześnie pogarsza wartość biologiczną plonu [4]. Dlatego celowe jest badanie zasobności gleb w siarczany(VI) w przypadku upraw roślin jednoliściennych, u których niedobory siarki nie uwidaczniają się w sposób wizualny.

Celem pracy było zbadanie wpływu zróżnicowanych dawek obornika (0, 20, 40, 60 i 80 Mg · ha⁻¹) na zawartość siarki siarczanowej(VI) oraz aktywność arylosulfatazy w glebie płowej.

¹ Katedra Biochemii, Wydział Rolnictwa i Biotechnologii, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy w Bydgoszczy, ul. Bernardyńska 6, 85-129 Bydgoszcz, tel. 52 374 95 55, email: ziomek@utp.edu.pl

Material i metody

Material do badań pobrano z wieloletniego doświadczenia polowego położonego na terenie Rolniczego Zakładu Doświadczalnego w Grabowie nad Wisłą, w województwie mazowieckim, powiecie zwoleńskim, gminie Przyłęk. Położenie zakładu doświadczalnego określają szerokość geograficzna ($51^{\circ}21'8''\text{N}$) i długość geograficzna ($21^{\circ}40'8''\text{E}$).

Doświadczenie zostało założone w 1980 roku przez Zakład Żywnienia Roślin i Nawożenia Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Na terenach tych panuje klimat nizinny umiarkowanych szerokości geograficznych. Gleby, na których usytuowany jest Rolniczy Zakład Doświadczalny w Grabowie, według „Systematyki Gleb Polski” (PN-R-04033 1989) reprezentują gleby płowe typowe, zaliczane do klasy IVa uzytków rolnych i kompleksu żytniego bardzo dobrego.

Material glebowy pobrano w trakcie uprawy roślin w latach 2001-2003 w dwu zmianowaniach: I: zubożającego w materię organiczną (ziemniaki, pszenica ozima, jęczmień jary) oraz II: wzbogacającego w materię organiczną (ziemniaki, pszenica ozima + gorczyca, jęczmień jary + wsiewka koniczyny).

Czynnikiem doświadczenia było nawożenie obornikiem bydlęcym w dawkach: 0, 20, 40, 60 i $80 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ co cztery lata pod ziemniaki.

Aktywność arylosulfatazy oznaczono wg metody Tabatabai i Bremnera [3], a siarkę siarczanową zgodnie z metodą Bardsleya-Lancastera w modyfikacji COMN-IUNG [5]. Pozostałe parametry gleby oznaczono metodami powszechnie stosowanymi.

Wyniki

Zawartość TOC w analizowanej glebie płowej mieściła się w zakresie od 4,746 do $7,921 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ w zmianowaniu I i od 7,397 do $9,801 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ w zmianowaniu II. Wykazano wpływ zmianowania na zawartość tego ważnego składnika materii organicznej. Pod wpływem zmianowania II zawartość TOC w glebie była większa o 27% niż w glebie bez udziału międzyplonów. Łabuda i in. [6] także uzyskali większą zawartość węgla organicznego w glebie w zmianowaniu z udziałem wsiewek. Podobnie jak u tych autorów, stosowanie obornika zwiększało zawartość węgla organicznego w glebie w miarę zwiększania ilości stosowanego nawozu naturalnego. W obiekcie bez obornika różnica pomiędzy zmianowaniami wynosiła 22% (tab. 1). Zawartość azotu ogółem w badanej glebie kształtowała się na poziomie średnio $0,723 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1}$ dla gleby ze zmianowania I, w glebie ze zmianowania II była o 12% większa i wynosiła średnio $0,821 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 1). Zarówno zwiększanie ilości stosowanej substancji organicznej, jak i nawozu azotowego powodowało wzrost zawartości tego składnika w glebie z Grabowa. Porównując maksymalną dawkę obornika do obiektu kontrolnego, stwierdzono większy przyrost zawartości azotu ogółem w glebie pobranej ze zmianowania II (25%) niż dla zmianowania I (19%). Stosowanie w praktyce obornika co 4 lata spowodowało większe o ok. 6% nagromadzenie się związków azotowych w glebie, na których dodatkowym źródłem azotu były wsiewki gorzycy i koniczyny. Sosulski i in. [7] stwierdzili, że wieloletnie nawożenie obornikiem i uprawa roślin motylkowych zwiększyły ilość azotu całkowitego w glebie o 51-56% w stosunku do poletek nawożonych wyłącznie nawozami mineralnymi, na których nie uprawiano roślin motylkowych.

W glebie pobranej ze zmianowania z udziałem międzyplonów stwierdzono średnio o 42% więcej zawartości siarki przyswajalnej dla roślin. Zawartość siarki siarczanowej w glebie ze zmianowaniem I mieściła się w przedziale od 12,85 do 14,19 mg · kg⁻¹. Natomiast w glebie, na której stosowano także międzyplon, ilość siarki przyswajalnej dla roślin kształtowała się na wyższym poziomie, tj. od 22,26 do 24,23 mg · kg⁻¹. W większości gleb użytkowanych rolniczo zawartość siarki siarczanowej w Polsce nie przekracza 25 mg · kg⁻¹ gleby. Najwięcej gleb, tj. 70% powierzchni użytków rolnych, charakteryzuje się zawartością tej frakcji siarki w granicach 5,0-20,0 mg · kg⁻¹ [8]. Ilość tej frakcji siarki w badanej glebie dla zmianowania I wynosiła średnio 13,541 mg · kg⁻¹, co według zależności od zasobności gleb w siarkę S-SO₄²⁻ klasyfikuje ją do gleb o średniej zawartości i uprawa zbóż wymaga uzupełniającego nawożenia siarką [8]. Brak siarki ma konsekwencje nie tylko w zakresie wielkości uzyskanych plonów, ale także ich jakości [1]. Natomiast gleba pobrana z doświadczenia ze zmianowaniem II zawierała średnio 23,20 mg · kg⁻¹, co pozwala ją zakwalifikować do gleb o bardzo wysokiej zawartości tego pierwiastka [8]. Uprawa tylko roślin o bardzo wysokim zapotrzebowaniu na siarkę (kukurydza, rzepak, burak cukrowy) wymagałaby zastosowania nawozów zawierających siarkę.

Tabela 1
Zawartość węgla organicznego, azotu ogółem i siarki siarczanowej oraz aktywność arylosulfatazy w badanej glebie w zależności od zmianowania

Table 1
Organic carbon, total nitrogen and sulphur sulphate content and arylsulphatase activity in investigated soil

Zmianowanie	Obornik [t·ha ⁻¹]	TOC [g·kg ⁻¹]	TN [g·kg ⁻¹]	SO ₄ ²⁻ [mg·kg ⁻¹]	Arylosulfataza [μg pNP · g · h ⁻¹]
I ziemiaki pszenica ozima jęczmień jary	0	5,746	0,627	12,85	0,165
	20	7,002	0,717	14,00	0,133
	40	7,493	0,718	13,27	0,186
	60	7,653	0,755	13,39	0,332
	80	7,921	0,778	14,19	0,114
	średnio	7,163	0,720	13,54	0,186
NIR _{p=0,05}	0,414	0,012	0,745	n.i.	
II ziemiaki pszenica ozima + gorczyca biała jęczmień jary + koniczyna czerwona	0	7,397	0,700	22,26	0,247
	20	7,985	0,732	22,55	0,297
	40	8,680	0,785	23,04	0,232
	60	9,890	0,851	24,23	0,305
	80	9,801	0,940	23,95	0,290
	średnio	8,751	0,801	23,21	0,274
NIR _{p=0,05}	0,297	0,0317	0,768	0,020	

n.i. - nieistotna różnica

Stwierdzono wpływ nawożenia obornikiem na zawartość S-SO₄²⁻ (tab. 1). Obornik zawiera od 0,9 do 1,2 kg S·ha⁻¹ i ocenia się, że przeciętnie 20% siarki całkowitej występuje w postaci siarczków przyswajalnych dla roślin, 40% stanowią połączenia organiczne, a kolejne 40% to organiczne i nieorganiczne siarczany [9]. Stopniowo postępujące procesy mineralizacji biochemicznej i biologicznej [10] wprowadzonego materiału organicznego przyczyniły się do zwiększenia zawartości frakcji siarki przyswajalnej dla roślin w glebie. Największą ilości siarki w glebie ze zmianowania II stwierdzono w glebie pobranej

z obiektów nawożonych obornikiem w najwyższych dawkach 60 i 80 Mg · ha⁻¹. Zawartość siarczanów(VI) w glebie pobranej z tych obiektów była o 15-19% większa niż w próbkach kontrolnych, gdzie nie stosowano nawozu naturalnego. Natomiast przy zmianowaniu I największe średnie ilości siarki siarczanowej stwierdzono w próbkach pobranych z obiektów nawożonych w ilości 20 i 80 Mg · ha⁻¹. Zawartość siarczanów(VI) w glebie pobranej z tych obiektów była o 8-9% większa niż w próbkach kontrolnych. Różnice te mogły mieć związek z wytworzeniem mniejszej masy resztek poźniwnych, a także innym kierunkiem przemian substancji organicznej, z której uwalniane są związki siarki.

W próbkach glebowych pobranych z obiektów z udziałem w uprawie międzyplonów (zmianowanie II) stwierdzono średnio półtora raza większą aktywność arylosulfatazy (średnio 0,274 μg pNP · g · h⁻¹) w porównaniu do zmianowania I (średnio 0,186 μg pNP · g · h⁻¹) (tab. 1). Także Kloze i in. [11] stwierdzili zależność aktywności arylosulfatazy od zmianowania.

Nawożenie organiczne poprzez dostarczenie substratów do reakcji biochemicznych oraz stanowiąc źródła węgla dla mikroorganizmów glebowych stymuluje aktywność enzymatyczną gleby [12]. Dlatego zarówno w zmianowaniu bez udziału wsiewek, jak i z wsiewkami stwierdzono wpływ nawożenia obornikiem na aktywność arylosulfatazy. W zmianowaniu I stwierdzono największą aktywność arylosulfatazy (średnio 0,332 μg pNP · g · h⁻¹) w glebie pobranej z obiektów nawożonych nawozem naturalnym w dawce 60 Mg · ha⁻¹. Zwiększenie dawki obornika z 60 na 80 Mg · ha⁻¹ spowodowało zmniejszenie aktywności badanej hydrolazy o 66%. Także w zmianowaniu II największą średnią aktywność arylosulfatazy (0,305 μg pNP · g · h⁻¹) stwierdzono w próbkach glebowych nawożonych obornikiem w ilości 60 Mg · ha⁻¹ (tab. 1). Zwiększenie dawki powodowało także spadek aktywności badanej sulfatazy, ale już tylko o 5%. Maćkowiak i Żebrowski [13] spadek plonów uprawianych roślin w doświadczeniu z Grabowa tłumaczą wytworzeniem mniejszej masy resztek poźniwnych i innym kierunkiem przemian substancji organicznej w glebie. Biochemiczne procesy katalizy w glebie zależą od wielu czynników (temp gleby, stosunków wodno-powietrznych), które wpływają na dostępność różnych substratów, będących źródłem energii dla mikroorganizmów [14]. W próbkach glebowych pobranych z obiektów nawożonych obornikiem w dawce 60 Mg · ha⁻¹ w obydwu zmianowaniach najprawdopodobniej nastąpiły takie korzystne przemiany materii organicznej powodujące nagromadzenie aromatycznych estrów siarczanowych.

Wnioski

1. Zastosowane w doświadczeniu zmianowanie z udziałem gorczycy białej i wsiewki koniczyny zwiększało w badanej glebie w analizowanym zmianowaniu zawartość związków węgla organicznego, azotu i siarki. Także aktywność arylosulfatazy była średnio półtora raza większa w próbkach glebowych pobranych z obiektów z udziałem międzyplonów.
2. W obydwu zmianowaniach stwierdzono wpływ obornika na zawartość związków węgla, azotu, siarki oraz aktywność arylosulfatazy. Dawki nawozu naturalnego w ilości 60 i 80 Mg · ha⁻¹ powodowały największe nagromadzenie w badanej glebie węgla organicznego, azotu ogółem oraz siarki przyswajalnej, ale tylko w zmianowaniu z wsiewkami. W zmianowaniu bez udziału wsiewek stwierdzono największą zawartość

- siarki siarczanowej w próbkach pobranych z obiektów nawożonych obornikiem w ilości 20 i 80 Mg · ha⁻¹.
3. Zawartość siarki w badanej glebie dla zmianowania I wynosiła średnio 13,541 mg · kg⁻¹, co według zależności od zasobności gleb w siarkę S-SO₄²⁻ klasyfikuje ją do gleb o średniej zawartości i uprawa zbóż wymaga uzupełniającego nawożenia siarką. Natomiast gleba pobrana z doświadczenia ze zmianowaniem II zawierała średnio 23,20 mg · kg⁻¹, co pozwala ją zakwalifikować do gleb o bardzo wysokiej zawartości tego pierwiastka i uprawa roślin tylko o bardzo wysokim zapotrzebowaniu na siarkę (kukurydza, rzepak, burak cukrowy) wymagałaby zastosowania nawozów zawierających siarkę.
 4. W obydwu zmianowaniach nawożenie obornikiem na poziomie 60 Mg · ha⁻¹ przyczyniło się do największej aktywności arylsulfatazy w badanej glebie.

Literatura

- [1] Jakubus M. Siarka w środowisku. Poznań: WAR; 2006.
- [2] Scherer HW. Sulfur in soils. *J Plant Nutr Sci.* 2009;172:326-335. DOI: 10.1002/jpln.200900037.
- [3] Tabatabai MA, Bremner JM. Factors affecting soil arylsulphatase activity. *Soil Sci. Soc Amer Proc.* 1970;34:427-429.
- [4] Marska E, Wróbel J. Znaczenie siarki dla roślin uprawnych. *Folia Univ Agric Stetin.* 2000;204(81):69-76.
- [5] Bardsley CE, Lancaster JD. Determination of reserve sulfur and soluble sulfates in soil. *Soil Soc Amer Proc.* 1960;24:265-268.
- [6] Łabuda SZ, Mazurkiewicz I, Maćkowiak C. Pierwiastki zmiennowartościowe w glebie pod wpływem nawożenia substancją organiczną i azotem w doświadczeniu polowym. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2003;493:409-420.
- [7] Sosulski T, Stepień M, Szara E, Mercik S. Zawartość azotu w glebie oraz bilans tego składnika w doświadczeniach wieloletnich. *Fragm Agronom.* 2005;1(85):264-273.
- [8] Lipiński W, Terelak H, Motowicka-Terelak T. Propozycja liczb granicznych siarki siarczanowej w glebach mineralnych. *Roczn Glebozn.* 2003;3:79-84.
- [9] Kaczor A, Zuzańska J. Znaczenie siarki w rolnictwie. *Chem Dydakt Ekol Metrol.* 2009;14: 69-70.
- [10] McGill WB, Cole CV. Comparative aspects of cycling organic C, N, S and P through organic matter. *Geoderma.* 1981;26:267-286.
- [11] Klose S, Moore JM, Tabatabai MA. Arylsulfatase activity of microbial biomass in soils as affected by cropping system. *Biol Fertil Soils.* 1999;29:46-54.
- [12] Paul EA, Clark FE. *Microbiology and biochemistry of soils.* Lublin: UMCS; 2000.
- [13] Maćkowiak Cz, Żebrowski J. Wpływ nawożenia i doboru roślin w zmianowaniu na zawartość węgla organicznego i azotu ogółem. *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 1999;465:341-351.
- [14] Vong PC, Dedourge O, Lasserre-Joulin F, Guckert A. Immobilized-S, microbial biomass-S and soil arylsulfatase activity in the rhizosphere soil of rape and barley as affected by labile substrate and N additions. *Soil Biol Biochemist.* 2003;35:1651-1661. DOI: 10.1016/j.soilbio.2003.08.012.

EFFECT OF FERTILISATION AND PLANT SELECTION ON THE CONTENT OF SULPHATES(VI) AND THE ACTIVITY OF ARYLSULPHATASE IN LUVISOL

Department of Biochemistry, Faculty of Agriculture and Biotechnology
University of Technology and Life Sciences in Bydgoszcz

Abstract: The aim of the present paper was to investigate the effect of varied FYM rates (0, 20, 40, 60 and 80 Mg · ha⁻¹) and mineral nitrogen (0, 40, 80, 120 kg N · ha⁻¹) on the content of sulphate sulphur(VI) and the activity of arylsulphatase in Luvisol. The soil material was sampled during plant cultivation over 2001-2003 in

two crop rotations: I: depleting in organic matter (potato, winter wheat, spring barley) and II: enriching in organic matter (potato, winter wheat + mustard, spring barley + companion crop of clover). The crop rotation applied in the experiment, with white mustard and the companion crop of clover, in the soil researched in the crop rotation analysed, increased the content of the compounds of organic carbon, nitrogen and sulphur. Similarly the activity of arylsulphatase was, on average, one-and-a-half times higher in the soil sampled from the treatments with intercrops. In both crop rotations there was noted an effect of FYM on the content of the compounds of carbon, nitrogen, sulphur and the activity of arylsulphatase. The rates of natural fertiliser of 60 and 80 Mg · ha⁻¹ resulted in the greatest accumulation of organic carbon, total nitrogen and available sulphur in the soil, however, only in the crop rotation with companion crops. In the crop rotation without companion crops there was noted the highest content of sulphate sulphur in the soil sampled from the treatments fertilised with FYM at the rate of 20 and 80 Mg · ha⁻¹.

Keywords: fertilization, sulphate sulphur(VI), arylsulphatase

Paweł SKONIECZEK¹, Józef KOC² i Marcin DUDA²

WPLYW ZBIORNIKÓW RETENCYJNYCH W OCHRONIE JEZIOR PRZED ZANIECZYSZCZENIAMII SPŁYWAJĄCYMI Z OBSZARÓW WIEJSKICH

EFFECT OF RETENTION RESERVOIRS IN PROTECTING LAKES FROM RUNOFF POLLUTION IN RURAL AREAS

Abstrakt: Badania nad wpływem zbiornika retencyjnego w ochronie jezior przed spływem zanieczyszczeń ze zlewni rolniczych prowadzono w okresie dwóch lat hydrologicznych 2005/2006. Do badań szczegółowych wytypowano zbiornik retencyjny znajdujący się w dolinie końcowego biegu strugi Sząbruk położonej w północno-wschodniej Polsce, w makroregionie Pojezierza Mazurskiego i mezoregionie Pojezierza Olsztyńskiego. Badana zlewnia składa się z części leśnej i rolniczej. W dolnej części strugi Sząbruk znajduje się zbiornik retencyjny zamknięty groblą i mniczem. Odływ ze zbiornika kierowany jest końcowym odcinkiem strugi Sząbruk do Jeziora Wulpińskiego. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż średnie stężenie suchej masy, substancji mineralnych oraz ChZT_{Cr} w wodach odpływających z badanych zlewni cząstkowych zależało od sposobu i intensyfikacji użytkowania, w zlewniach rolniczych były wyższe niż w odpływie ze zlewni leśnych. W wyniku przepływu wody przez zbiornik retencyjny następował spadek stężenia suchej masy, substancji mineralnych oraz ChZT_{Cr} względem zlewni rolniczych, będących przyczyną zanieczyszczeń obszarowych. Ładunek suchej masy, substancji mineralnych, ChZT_{Cr} odprowadzany z obszaru zlewni był uzależniony od sposobu jej zagospodarowania. Największy odpływ ładunku badanych wskaźników z jednostki powierzchni stwierdzono w zlewni rolniczych. Zbiornik retencyjny tworzy skuteczną barierę dla zanieczyszczeń obszarowych, redukując ładunek suchej masy o 91%, substancji mineralnych o 92%, ChZT_{Cr} o 88%.

Słowa kluczowe: zbiornik retencyjny, redukcja zanieczyszczeń

Wprowadzenie

W krajobrazie rolniczym za największe zagrożenie jakości wody uważa się spływy powierzchniowe i podziemne biogenów z pól uprawnych [1, 2]. Ilość wynoszonych ze zlewni pierwiastków biogenych zależy także od sposobu jej użytkowania, udziału pól w całkowitej powierzchni zlewni oraz intensywności rolnictwa, w tym wielkości nawożenia [3, 4]. Stosowanie dużych ilości nawozów mineralnych i organicznych prowadzi do wzbogacenia gleb w składniki pokarmowe. Rośliny nie są w stanie ich w pełni wykorzystać, a ich nadmiar poprzez spływ powierzchniowy bądź z wodami gruntowymi dostaje się do jezior. Obszary rolnicze, obok przemysłu i gospodarki komunalnej, są przedstawiane jako jedno z głównych źródeł eutrofizacji wód. Jedną z metod ograniczenia spływu biogenów jest tworzenie barier biogeochemicznych dla spływających zanieczyszczeń i biogenów poprzez budowę zbiorników retencyjnych wykorzystywanych również jako stawy. Proces samooczyszczania zachodzący w zbiorniku retencyjnym polega na przekształceniu związków organicznych w związki nieorganiczne, przy udziale bakterii,

¹ Zakład Technologii Produkcji Roślin Okopowych, Instytut Hodowli i Aklimatyzacji Roślin - PIB, ul. Powstańców Wielkopolskich 10, 85-090 Bydgoszcz, tel. 52 581 69 20, email: p.skonieczek@ihar.bydgoszcz.pl

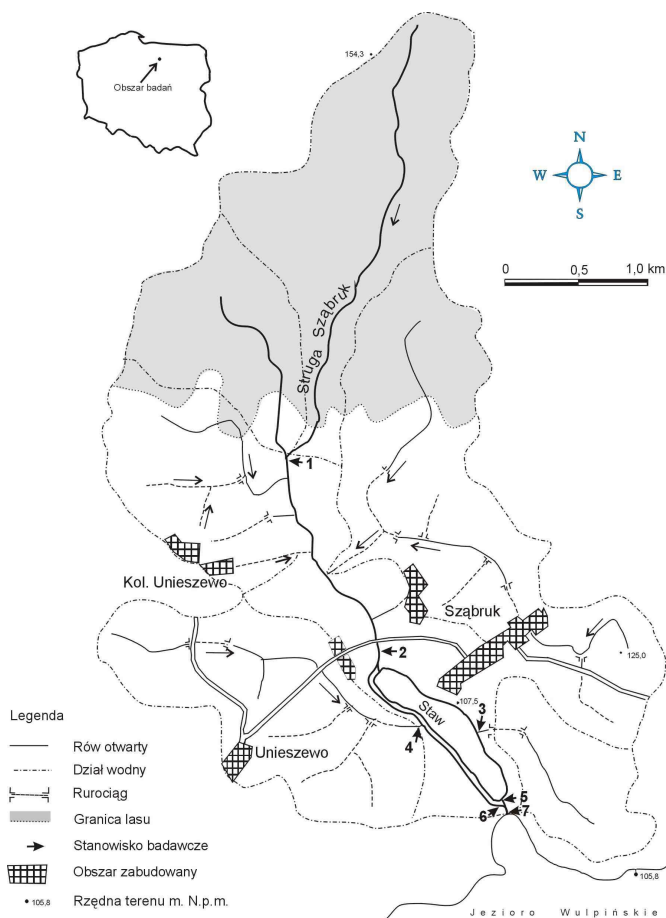
² Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-719 Olsztyn, tel. 89 523 38 97, email: katemel@uwm.edu.pl

kosztem pobierania z wody tlenu [5, 6] oraz na zatrzymaniu i przechwyceniu zanieczyszczeń przez roślinność wodną [7].

Celem niniejszej pracy było wykazanie znaczenia funkcjonowania zbiornika retencyjnego jako bariery przechwytyjącej zanieczyszczenia pochodzenia antropogennego (sucha masa, substancje mineralne, ChZT_{Cr}) przenikające do wód powierzchniowych z obszaru zlewni rolniczej oraz określenie roli tego zbiornika w ochronie pobliskiego jeziora.

Material i metody

Badania nad znaczeniem zbiornika retencyjnego w przemieszczaniu substancji niesionych z wodą w zlewni rolniczej prowadzono w okresie dwóch lat hydrologicznych 2005/2006.



Rys. 1. Lokalizacja stanowisk badawczych w zlewni strugi Sząbruk

Fig. 1. Location of study sites on the Sząbruk stream

Do badań szczegółowych wytypowano zbiornik retencyjny położony w dolinie końcowego biegu strugi Sząbruk zlokalizowanej w północno-wschodniej Polsce, w makroregionie Pojezierza Mazurskiego i mezoregionie Pojezierza Olsztyńskiego. Zlewnia strugi Sząbruk składa się z części leśnej i rolniczej. Powierzchnia zlewni wynosi 13,2 km², w tym część zalesiona - 4,4 km², co stanowi 33% całkowitej powierzchni zlewni. Do czerwca 2005 r. odprowadzane były do strugi ścieki z 2 podczyszczalni ścieków. W dolnej części doliny strugi Sząbruk znajduje się zbiornik retencyjny wykonany przed 30 laty. Odpływ został zamknięty groblą i mniczem, tworząc zbiornik retencyjny o powierzchni 24,80 ha i maksymalnej głębokości 1,51 m. Odpływ ze zbiornika kierowany jest końcowym odcinkiem strugi Sząbruk do Jeziora Wulpińskiego, w którym wody ze zbiornika i rowu opaskowego mieszają się.

Prowadzone badania obejmowały pomiary hydrologiczne oraz analizy laboratoryjne. Pomiary przepływu wykonywano poniżej zlewni leśnej, na dopływie do stawu i rowu opaskowego, na odpływie ze zbiornika i rowu opaskowego oraz na dopływie do Jeziora Wulpińskiego. Mierzono również odpływy z dwóch zlewni drenarskich, zasilających bezpośrednio zbiornik retencyjny i rów opaskowy. Pomiary wykonywano raz w tygodniu przy użyciu elektromagnetycznego miernika przepływu firmy VALEPORT, przy małym przepływie (poniżej 2 dm³·s⁻¹) stosowano metodę wolumetryczną. Próbkę wód do analiz fizykochemicznych pobierano raz na dwa miesiące z 7 wybranych stanowisk (rys. 1) i oznaczano w nich: suchą masę (sucha pozostałość) - metodą suszenia w temperaturze 105°C, substancję mineralną (pozostałość po prażeniu) - metodą prażenia w temp. 550°C, chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT_{Cr}) - metodą dwuchromianową. Badania te wykonywano zgodnie z ogólnie przyjętymi metodami [8].

Ładunki substancji odpływających ze zlewni, rowu opaskowego i stawu obliczono jako sumę iloczynu ich zawartości w wodach i odpowiadających im średnich miesięcznych przepływów.

Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonych badań zauważono, iż stężenie suchej masy, substancji mineralnych oraz ChZT_{Cr} analizowane w poszczególnych odcinkach strugi Sząbruk, na dopływie i odpływie ze zbiornika retencyjnego, rowie opaskowym oraz dopływie do Jeziora Wulpińskiego było w dużym stopniu zróżnicowane i zależało od rodzaju poszczególnych zlewni cząstkowych.

Na podstawie średnich stężeń suchej masy, substancji mineralnych i ChZT_{Cr} (tab. 1) oraz po obliczeniu średnich przepływów w poszczególnych punktach badawczych sporządzono tabelaryczne zestawienie średnich ładunków i ładunków jednostkowych (tab. 2).

Wody strugi Sząbruk powyżej zbiornika retencyjnego zostały podzielone, w wyniku czego część wód płynęła bezpośrednio do zbiornika, a część do rowu opaskowego, do zbiornika retencyjnego dopływało 6003 mg · s⁻¹ suchej masy, 4105 mg · s⁻¹ substancji mineralnych oraz 459 mg O₂ · s⁻¹ ChZT_{Cr}, pozostałe 1676 mg · s⁻¹ suchej masy, 809 mg · s⁻¹ substancji mineralnych i ChZT_{Cr} w ilości 124 mg O₂ · s⁻¹ trafiało do rowu opaskowego. Ze zbiornika retencyjnego odpływało 853 mg · s⁻¹ suchej masy, 515 mg · s⁻¹ substancji mineralnych i ChZT_{Cr} w ilości 82 mg O₂ · s⁻¹. Biorąc pod uwagę, iż do zbiornika

dopływał dodatkowo ładunek z sieci drenarskiej w ilości $2261 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ suchej masy, $1823 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ substancji mineralnych oraz $122 \text{ mg O}_2 \cdot \text{s}^{-1}$ ChZT_{Cr}, redukcja ładunku wynosiła: 91% suchej masy, 92% substancji mineralnych i 88% ChZT_{Cr}.

Tabela 1

Średnie stężenie suchej masy, substancji mineralnych oraz średnie wartości ChZT_{Cr} w poszczególnych punktach badawczych

Table 1

The average concentrations of dry matter and mineral matter, and the average values of COD_{Cr} at sampling sites

Nr stano-wiska	Wyszczególnienie	Sucha masa [mg · dm ⁻³]	Substancja mineralna [mg · dm ⁻³]	ChZT _{Cr} [mgO ₂ · dm ⁻³]
1	Struga Sząbruk poniżej zlewni leśnej	233	161	12,6
2	Struga Sząbruk powyżej zbiornika retencyjnego	286	183	21,7
3	Dopływ ze zlewni drenarskiej do zbiornika (zlewnia rolnicza)	635	512	34,4
4	Dopływ ze zlewni drenarskiej do rowu opaskowego (zlewnia rolnicza)	656	572	38,7
5	Odpyływ ze zbiornika retencyjnego	275	166	26,4
6	Odpyływ z rowu opaskowego	470	386	34,2
7	Dopływ do Jeziora Wulpińskiego	317	229	29,9

Tabela 2

Średnie ładunki i ładunki jednostkowe suchej masy, substancji organicznej i ChZT_{Cr}

Table 2

Average and unit loads of dry matter, organic substance and COD_{Cr}

Nr	Wyszczególnienie	Średni ładunek [mg · s ⁻¹]			Ładunek jednostkowy [kg · ha ⁻¹ · rok ⁻¹]		
		Sucha masa	Substancja mineralna	ChZT _{Cr} *	Sucha masa	Substancja mineralna	ChZT _{Cr} **
1	Struga Sząbruk poniżej zlewni leśnej	1864	1288	101	443	305	24
2	Struga Sząbruk powyżej zbiornika retencyjnego	7679	4914	583	252	161	19
3	Dopływ ze zlewni drenarskiej do zbiornika (zlewnia rolnicza)	2261	1823	122	865	698	47
4	Dopływ ze zlewni drenarskiej do rowu opaskowego (zlewnia rolnicza)	3523	3072	208	524	457	31
5	Odpyływ ze zbiornika retencyjnego	853	515	82	-	-	-
6	Odpyływ z rowu opaskowego	7213	5924	525	-	-	-
7	Dopływ do Jeziora Wulpińskiego	8066	6439	607	135	97	13

* mgO₂ · s⁻¹; ** kg O₂ · ha⁻¹ · rok⁻¹

W rowie opaskowym, zasilanym znacznym ładunkiem zanieczyszczeń spływających ze zlewni typowo rolniczej, nastąpił wzrost o 77% suchej masy, 86% substancji mineralnych i 76% ChZT_{Cr} względem dopływającej do niego wody ze strugi.

W wyniku funkcjonowania układu zbiornik retencyjny i rów opaskowy do Jeziora Wulpińskiego w ciągu badanego okresu wpływało: $8066 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ suchej masy, $6439 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$ substancji mineralnych oraz $607 \text{ mg O}_2 \cdot \text{s}^{-1}$ ChZT_{Cr}, z czego ładunek jednostkowy suchej masy wynosił $135 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, substancji mineralnych $97 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ i ChZT_{Cr} $13 \text{ kg O}_2 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$.

Wnioski

1. Średnie stężenie suchej masy, substancji mineralnych oraz ChZT_{Cr} w wodach odpływających ze zlewni cząstkowych zależy od sposobu i intensyfikacji użytkowania, w przypadku zlewni rolniczych odwadnianych siecią drenarską były wyższe niż w przypadku odpływu ze zlewni leśnych.
2. Ładunek suchej masy, substancji mineralnych, ChZT_{Cr} odprowadzany z obszaru zlewni był uzależniony od sposobu jej zagospodarowania. Największym dopływem badanych parametrów z jednostki powierzchni charakteryzowała się zdrenowana zlewnia rolnicza, dostarczając $865 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ suchej masy, $698 \text{ mg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ substancji mineralnych $47 \text{ mg O}_2 \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ ChZT_{Cr}.
3. W wyniku przepływu wody przez zbiornik retencyjny następował spadek stężenia suchej masy o 91%, substancji mineralnych 92%, oraz 88% ChZT_{Cr} w stosunku do dopływów.

Literatura

- [1] Koc J, Nowicki Z. Przyrodnicze i Techniczne Problemy Ochrony i Kształtowania Środowiska Rolniczego. 1997;91-97.
- [2] Kajak Z. Hydrologia-Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [3] Koc J. Roczn AR Poznań. 1998;307(52):101-106.
- [4] Koc J, Skwierawski A. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2004;499:125-130.
- [5] Stańczykowska A. Ekologia naszych wód. Warszawa: WSiP; 1997.
- [6] Koc J, Tucholski S, Skonieczek P. Zesz Probl Nauk Roln. 2004;499:135-142.
- [7] Wiater J. J Elementol. 2005;10(3):843-849.
- [8] Hermanowicz W, Dojlido J, Dożańska W, Koziorowski B, Zerze J. Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków. Warszawa: Arkady; 1999.

EFFECT OF RETENTION RESERVOIRS IN PROTECTING LAKES FROM RUNOFF POLLUTION IN RURAL AREAS

Department of Land Improvement and Environmental Protection, University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: The effect of a retention reservoir in lakes protection against the runoff from agricultural catchments was studied during two hydrological years 2005/2006. Detailed investigations were carried out on a retention reservoir situated in a valley, in the lower course of the Szabruk stream in north-eastern Poland, in the Masurian Lakeland macroregion and the Olsztyn Lakeland mesoregion. The catchment area of the Szabruk stream consists of an agricultural and an afforested part. The retention reservoir located in the lower course of the Szabruk stream is enclosed by a dike and is equipped with an outlet box. The outflow from the reservoir passes through the terminal section of the Szabruk stream to Lake Wulpińskie. The average concentrations of dry matter and mineral matter, and the average values of COD_{Cr} in the outflow from the studied catchment were determined by the type and intensity of land use, and they were higher in the agricultural catchment than in the afforested catchment. The concentrations of dry matter and mineral matter, and the values of COD_{Cr} decreased following the passage of the stream's waters through the retention reservoir, compared with the agricultural catchment. The loads of dry matter,

mineral matter and COD_{Cr} in the outflow from the analyzed catchment were determined by the type of land use. The highest unit loads were noted in the agricultural catchment. The retention reservoir was found to be an effective barrier to pollutants, reducing the loads of dry matter (by 91%), mineral matter (by 92%) and COD_{Cr} (by 88%).

Keywords: retention reservoir, reduction of pollutants

Lech SMOCZYŃSKI¹, Regina WARDZYŃSKA¹ i Beata ZAŁĘSKA-CHRÓST¹

SYMULACJA KOMPUTEROWA PROCESU KOAGULACJI ZAWIESINY ŚCIEKOWEJ

COMPUTER SIMULATION OF COAGULATION PROCESS OF SUSPENDED SOLIDS

Abstrakt: Przedstawiono wyniki badań szybkości koagulacji komputerowo symulowanego układu zawierającego kuliste cząstki zolu i kuliste cząstki koagulantu. Ilościowe proporcje tych dwóch rodzajów cząstek każdorazowo spełniały warunek komputerowo symulowanego „prugu koagulacji”, który pozostawał zbliżony do realiów praktycznych np. w oczyszczalni ścieków. Przetestowano wyniki badań kinetycznych w świetle klasycznych równań Smoluchowskiego i Müllera. Wyniki tej grupy badań umożliwiły między innymi negatywną weryfikację niektórych poglądów i schematów w zakresie teorii koagulacji zolu bidispersyjnego. Dla wybranych warunków granicznych przeprowadzono wstępne próby modyfikacji wzoru Müllera.

Słowa kluczowe: symulacja, koagulacja, zol

Wprowadzenie

Proces koagulacji wykorzystuje się powszechnie m.in. do wspomagania biologicznego oczyszczania ścieków, a także przy zagęszczaniu i odwadnianiu osadów ściekowych. Wydajność i efektywność koagulacji ścieków decyduje często o poziomie tzw. biogenów w odpływie z oczyszczalni, wywierając tym samym poważny wpływ na środowisko naturalne. Jednocześnie kinetyka koagulacji i mechanizm tego procesu wymagają ciągłych badań, zarówno natury fundamentalnej [1-5], jak i użytkowych [6]. Kinetyka procesu koagulacji, zarówno zoli monodispersyjnych, jak i polidispersyjnych ciągle pozostaje nie do końca zbadana i wyjaśniona. Wynika to z ograniczeń w obszarze możliwości laboratoryjnego eksperymentowania, szczególnie w zakresie pełnej kontroli przebiegu badanego procesu, w przeciwieństwie do symulacji komputerowej, która praktycznie stwarza nieograniczone możliwości eksperymentalne. W niniejszej pracy przetestowano wyniki badań kinetycznych w świetle klasycznych równań Smoluchowskiego i Müllera.

Metodyka

Zastosowany model symulacyjny jest modelem stochastyczno-dynamicznym [7], jego działanie korzysta ze zmiennych losowych, a stan systemu zmienia się dzięki upływowi czasu symulacyjnego. Jądem programu jest moduł rozwiązujący równanie ruchu określonej liczby punktów materii (cząstek) w zamkniętym naczyniu. Program symuluje proces koagulacji-agregacji-flokulacji-sedymentacji kulistych cząstek zolu za pomocą kulistych cząstek koagulantu. Wartości początkowe położenia cząstek generowane są losowo zgodnie z rozkładem jednorodnym w obszarze zbiornika. Zarówno kierunek ruchu cząstek, jak i ich położenie początkowe losowane są instrukcją RANDOM. Kąt odbicia cząstki od ściany naczynia jest zawsze równy kątowi padania.

¹ Katedra Chemii, Wydział Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, pl. Łódzki 4, 10-957 Olsztyn, email: hannahar@uwm.edu.pl

W niniejszej pracy przyjęto kolejno następujące dane wejściowe:

- A - liczba cząstek koagulantu, $A_{max} = 100$; w badaniach od 50 do 100.
- B - liczba cząstek zolu, $B_{max} = 1200$; w badaniach B od 700 do 1200.
- C - prędkość początkowa cząstki koagulantu, w badaniach C w większości pomiarów wynosiło 50, natomiast w pojedynczych przypadkach zastosowano $C = 1$ oraz $C = 5$.
- D - prędkość początkowa cząstki zolu, $D = 50$, natomiast w pojedynczych przypadkach zastosowano $D = 10$ i $D = 25$.
- E - „próg koagulacji”, tzn. parametr wskazujący, od ilu cząstek zolu zaczyna się opadanie grona/kłaczka zawierającego 1 cząstkę koagulantu, bowiem cząstki tego samego rodzaju nie łączą się w badaniach w większości pomiarów $E = 7$, natomiast w pojedynczych przypadkach zastosowano $E = 3, 10, 15$ i 20 .
- F - „współczynnik opadania” uwzględniający, że w ruchu kłaczka po odbiciu od dna naczynia jego prędkość zmniejsza się o 30%. W celu symulacji tarcia cząstki o ciecz prędkość kłaczka w kierunku powierzchni zmniejszana jest o 0,1% na jednostkę przesunięcia; w badaniach w większości pomiarów $F = 0,2$, zaś w jednym przypadku $F = 0,01$.
- G - symulowana średnica cząstki koagulantu w badaniach, w większości przypadków $G = 1$ lub 2 , zaś w kilku przypadkach zastosowano $G = 5$.
- H - symulowana średnica cząstki zolu. Jak dla G, w badaniach, w większości przypadków $H = 1$ lub 2 (zbiór α), zaś w pojedynczych przypadkach zastosowano $H = 0,1, 0,25$ i $0,5$.
- I - symulowany stosunek masy cząstki koagulantu do masy cząstki zolu, uzależniony od G i H. Badano szeroki zakres stosunku tych mas wynikający bezpośrednio z geometrii, np. przy $G : H = 2$ stosunek masy cząstki koagulantu do masy cząstki zolu $= 2^3 : 1 = 8$ przy jednakowej gęstości tych cząstek. Uwzględnienie zróżnicowanej gęstości cząstek koagulantu i cząstek zolu, w większości przypadków (zbiór α) I mieściło się w szerokim zakresie od 0,01 do 320, zaś w pojedynczych przypadkach $I = 625, 1000$ i 8000 .

Program wyposażono w funkcję S = stop, tj. w „timer”, mierzący symulowany czas trwania procesu, oraz w licznik liczby „skoagulowanych” cząstek w osadzie, bowiem program zlicza cząstki koagulantu, których prędkość $C = 0$. Znane wartości liczby cząstek w układzie po czasie t zestawiono z teoretycznie obliczonymi, odpowiednio z równań Smoluchowskiego [8] i Müllera [9], wartościami liczby cząstek po tym czasie t .

Omówienie i dyskusja wyników

Do obróbki i weryfikacji bazy danych pomiarowych zastosowano klasyczne zależności matematyczne wynikające z teorii Smoluchowskiego [8] i Müllera [9].

Proste równanie Smoluchowskiego (1), umożliwiające obliczenie liczby cząstek n_t w układzie monodispersyjnym po upływie czasu t koagulacji szybkiej i perikinetycznej, przyjmuje następującą postać:

$$n_t = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{t_{1/2}}} \quad (1)$$

gdzie: n_0 - początkowa liczba cząstek, $t_{1/2}$ - czas połowicznego zaniku n_0 .

Müller zasugerował jednak, że prawdopodobieństwo zderzenia dwóch cząstek o różnej wielkości jest większe, aniżeli prawdopodobieństwo zderzenia cząstek o tym samym promieniu, a czynne promienie ich przyciągania równają się sumie promieni cząstki małej i cząstki dużej. Według Müllera, w najprostszym przypadku układu bidispersyjnego odchylenia od przebiegu koagulacji układu monodispersyjnego (Smoluchowski) pojawiają się dopiero przy stosunku promieni cząstek powyżej R/r wynoszącym powyżej 10 : 1 i wówczas równanie Smoluchowskiego przestaje poprawnie opisywać przebieg procesu koagulacji. Równanie Müllera dla układu bidispersyjnego przyjmuje następującą postać:

$$N_t + n_t = \frac{N_0}{1 + \frac{t}{T_{N_0}}} \left[1 + \frac{\lambda}{(\lambda \cdot V_n + 1) \cdot \left(1 + \frac{t}{T_{N_0}}\right)^\lambda - 1} \right] \quad (2)$$

gdzie: N_0 - początkowa liczba cząstek dużych, n_0 - początkowa liczba cząstek małych, N_t i n_t - odpowiednie liczby cząstek po czasie t , T_{N_0} - czas połowicznego zaniku cząstek

dużych, $\lambda = \frac{V_r^2 + 1}{2 \cdot V_r}$, gdzie $V_r = \frac{R}{r}$, zaś $V_n = \frac{N_0}{n_0}$.

Tabela 1

Zestawienie rzeczywistej liczby cząstek w układzie z liczbą cząstek obliczoną z równania:
a) Smoluchowskiego, b) Müllera

Table 1

Actual number of particles in the system, where the number of particles has been calculated based on:
a) the Smoluchowski equation, b) the Müller equation

Rzeczywista liczba cząstek	Liczba cząstek obliczona według Müllera	Odchylenie Δ [%]	Średnie odchylenie Δ [%]	Liczba cząstek obliczona według Smoluchowskiego	Odchylenie Δ [%]	Średnie odchylenie Δ [%]
$N_c = 100, N_s = 1000, E = 3, F = 0,2, R_c = 2, R_s = 2, I = 1$						
1060	949	10,5	12,2	961	9,3	10,3
1020	900	11,8		915	10,3	
980	885	12,8		873	10,9	
940	815	13,3		835	11,2	
900	775	12,8		806	10,4	
860	755	12,3		777	9,7	
$N_c = 100, N_s = 1000, E = 10, F = 0,2, R_c = 2, R_s = 2, I = 1$						
990	965	2,5	5,8	976	1,4	3,9
880	911	3,5		926	5,2	
770	825	7,1		844	9,6	
660	612	7,3		638	3,3	
550	524	4,7		550	0	
440	398	9,5		423	3,9	
$N_c = 50, N_s = 1000, E = 15, F = 0,2, R_c = 2, R_s = 2, I = 1$						
970	926	4,5	3,9	932	3,9	2,7
890	887	0,3		894	0,4	
810	799	1,2		809	0,1	
730	693	4,9		705	3,4	
650	609	6,2		622	4,3	
570	533	6,5		546	4,2	

W tabelach 1 i 2 przykładowo zestawiono wartości liczb cząstek w układzie po czasie t obliczonych z przedstawionych wyżej równań Smoluchowskiego i Müllera z rzeczywistymi liczbami cząstek w badanym układzie.

Zestawienie w tabeli 1 obejmuje stałe n_0 ($B = 100$) dla wówczas $R/r = 1$ ($G = 2, H = 2$ i $I = 1$) i zróżnicowanym progu koagulacji $E = 3, 10$ lub 15 . Generalnie odchylenia „ Δ ” teoretycznie obliczonych liczb od wartości rzeczywistych mieszczą się w granicach od 0 do 13,3%. Najniższe $\Delta = 0,1-6,5\%$ stwierdzono dla $E = 15$, przy czym, średnie odchylenie Smoluchowskiego wyniosło 2,7% zaś „średnie odchylenie Müllera” 3,9%. Dla minimalnej badanej wartości $E = 3$ średnie odchylenie Smoluchowskiego wyniosło 10,3, natomiast Müllera 12,2. Także dla $E = 10$ średnie odchylenie Smoluchowskiego $\Delta = 3,9\%$ okazało się niższe niż $\Delta = 5,8\%$ Müllera.

Tabela 2

Zestawienie średnich odchyleń liczb cząstek obliczonych z równania:
a) Smoluchowskiego, b) Müllera w odniesieniu do rzeczywistych liczb cząstek dla $E = 7$

Table 2

Average deviation in the number of particles calculated based on:
a) the Smoluchowski equation, b) the Müller equation in reference to the actual number of particles for $E = 7$

B	I	Δ % Smoluchowski	Δ % Müller
700	0,01	4,7	5,3
	0,12	2,9	5,9
	6	3,0	4,7
800	0,01	4,2	6,9
	0,12	4,9	6,6
	6	3,7	4,9
900	0,01	8,4	8,7
	0,12	6,6	8,6
	6	3,6	4,4
1000	0,01	7,3	8,0
	0,12	7,1	7,5
	6	5,8	5,7
1100	0,01	10,5	8,5
	0,12	11,3	9,3
	6	12,5	9,9
1200	0,01	9,5	9,3
	0,12	7,6	7,6
	6	11,4	10,4

W tabeli 2 zestawiono Δ dla zróżnicowanych wartości n_0 ($B = 700-1200$) oraz zróżnicowanych R/r ($I = 0,01, 0,12$ lub 6) przy stałym $E = 7$. Dla niskich wartości B Δ Smoluchowskiego okazała się niższa od Δ Müllera, natomiast dla $B = 1100$ i 1200 Δ Müllera było niższe niż Δ Smoluchowskiego. Generalnie ze wzrostem I Δ (Smoluchowskiego i Müllera) każdorazowo zmniejszała się.

Rozważane tu przypadki dotyczą sytuacji, gdy liczba cząstek dużych B jest większa od liczby cząstek małych A . W sytuacji odwrotnej, gdy liczba cząstek dużych A jest mniejsza od liczby cząstek małych B obliczona teoretycznie z równania Müllera, liczba cząstek różniła się od rzeczywistej od >100 do $\gg 100\%$. Dla ekstremalnych wartości $I = 625-8000$, wynikających ze stosunku $G/H =$ od 5 do 50 , równanie Smoluchowskiego nadal

umożliwiało obliczenie rzeczywistej liczby cząstek w układzie i to z niezbyt dużym, na ogół kilkuprocentowym odchyleniem, podczas gdy równanie Müllera w ogóle nie nadawało się do tego typu obliczeń i to mimo, iż właśnie równanie Müllera teoretycznie sugerowane jest do obliczeń przy $G/H > 10$.

Generalnie więc, aby móc policzyć liczbę cząstek dużych i małych po czasie t z równania Müllera, musi być zachowany odpowiedni stosunek liczb cząstek o różnym promieniu. W niniejszej pracy $V_n = 0,08-0,1$ okazał się liczbą zbyt dużą, aby obliczyć z równania Müllera liczbę cząstek. Równanie Müllera zostało pozytywnie zweryfikowane przez Tuorila [10], jednak w jego badaniach stosunek cząstek dużych do małych wynosił $V_n = 0,0001$, konkretnie dla $N_0 = 3,6 \cdot 10^8$ i $n_0 = 29282 \cdot 10^8$.

Pierwsza część równania Müllera podobna jest do pełnej postaci równania Smoluchowskiego. Müller w miejsce n_0 Smoluchowskiego wstawił N_0 , czyli liczbę cząstek dużych, a także zamiast czasu zaniku połowy cząstek w układzie T_{n_0} Smoluchowskiego wprowadził czas połowicznego zaniku cząstek dużych, oznaczony identycznie jak u Smoluchowskiego za pomocą T_{N_0} .

W niniejszej pracy proponuje się w miejsce N_0 Müllera wprowadzić wyrażenie n_w , oznaczające liczbę cząstek pozostających się w przewodzie w układzie niezależnie, czy są to cząstki duże czy małe. Oczywiście zamiast T_{N_0} wprowadza się wartość T_{n_w} , czyli czas połowicznego zaniku cząstek n_w , co skutkuje zmianą wartości V_n (stosunek cząstek dużych do małych) na V_w oznaczający stosunek liczby cząstek występujących w układzie w większej ilości do liczby cząstek występujących w układzie w mniejszej ilości. Tak zmodyfikowane równanie Müllera przyjmuje następującą postać:

$$N_t + n_t = \frac{n_w}{1 + \frac{t}{T_{n_w}}} \left[1 + \frac{\lambda}{(\lambda \cdot V_w + 1) \cdot \left(1 + \frac{t}{T_{N_0}}\right)^2 - 1} \right] \quad (3)$$

Równanie to sprawdzono dla $t = 0$ i uzyskano poprawną zależność $N_t + n_t = N_0 + n_0$. Tak zmodyfikowane równanie „liczy poprawnie” zarówno symulowane przypadki, w których liczba cząstek dużych jest większa, aniżeli małych, jak też odwrotnie, czyli wtedy, gdy liczba cząstek dużych jest mniejsza aniżeli liczba cząstek małych. Średnie odchylenia Δ są zadowalająco niskie i nie odbiegają już od Δ Smoluchowskiego.

Wnioski

1. W zakresie opisanym w niniejszej pracy symulowana agregacja zachodzi według modelu *cząstka-grono* i jest procesem koagulacji szybkiej oraz perikinetycznej, spełniającym równanie Smoluchowskiego.
2. Przy stosunku promienia cząstek dużych do promienia cząstek małych przekraczającym 10 proces symulowanej koagulacji nie spełnia równania Müllera, ciągle w zadowalającym stopniu, spełniając równanie Smoluchowskiego.
3. Modyfikacja równania Müllera zaproponowana w niniejszej pracy umożliwia obliczanie liczby cząstek w układzie pod warunkiem odpowiedniego zróżnicowania liczb cząstek „dużych” i „małych”.

Literatura

- [1] Chen LA, Serad GA, Carbonell RG. *Braz J Chem Eng.* 1998;15(4):1-15.
- [2] Lee DG, Bonner JS, Garton LS, Ernest AN, Autenrieth RL. *Water Res.* 2002;36:1056-1066.
- [3] Kovalchuk N, Starov V, Langston P, Hilal N. *Colloid J.* 2009;71:503-513.
- [4] Li XY, Zhang JJ. *J Colloid Interface Sci.* 2003;262:149-161.
- [5] Yang G, Biswas P. *J Colloid Interface Sci.* 1999;211:142-150.
- [6] Ratnaweera H, Gjessing E, Oug E. *Water Sci Technol.* 1999;40(9):89-95.
- [7] Smoczyński L, Bukowski Z, Wardzyńska R, Załęska-Chróst B, Dłużyńska K. *Water Environ Res.* 2009;81:348-356.
- [8] Smoluchowski MZ. *Phys Chem.* 1917;92:129-168.
- [9] Müller H. *Kolloid-Z.* 1926;38:1-12.
- [10] Wiegner G, Tuorila P. *Kolloid-Z.* 1926;38:3-15

**COMPUTER SIMULATION OF COAGULATION PROCESS
OF SUSPENDED SOLIDS**

Chair of Chemistry, Faculty of Environmental and Agriculture
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: This study investigated the coagulation rate of a computer-simulated system comprising spherical sol particles and spherical coagulant particles. The quantitative proportions of both particle types satisfied the computer-simulated “coagulation threshold” which remained similar to that observed in natural systems, such as wastewater treatment plants. The results of kinetic tests have been tested in view of first-order and second-order reactions as well as classical Smoluchowski and Müller equations. The results noted in this group of tests supported the negative verification of selected methods and concepts in the theory of bidispersive sol coagulation. Attempts were made to modify the Müller equation for selected boundary conditions.

Keywords: simulation, coagulation, sol

Iłona Joanna ŚWITAJSKA¹, Sławomir SZYMCZYK¹ i Józef KOC¹

WPLYW SPOSOBU UŻYTKOWANIA TERENU NA JAKOŚĆ WÓD GRUNTOWYCH

EFFECT OF LAND USE ON THE QUALITY OF GROUNDWATER

Abstrakt: W latach 2007-2010 na Pojezierzu Olsztyńskim na terenie wsi Bałdy prowadzono badania nad wpływem użytkowania rolniczego gleb na jakość wód gruntowych. Wody pobierano z piezometrów umieszczonych na: glebach mineralnych - odwadnianie siecią drenarską grunty orne, na granicy pomiędzy łąką i gruntem ornym; na pastwiskach w pobliżu mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków oraz w obniżeniu terenu przy rowie melioracyjnym, a także na łące położonej na murszejącej glebie torfowej. W pobieranych raz w miesiącu wodach gruntowych oznaczono: odczyn, ChZT_{Cr} oraz zawartość składników popielnych, TDS i zasolenie. Stwierdzono, że na wartość odczynu wpływały rodzaj i sposób zagospodarowania gleb oraz opady atmosferyczne, które w zależności od intensywności i rozkładu powodowały zmianę odczynu od kwaśnego do zbliżonego do obojętnego. Stwierdzono, że nawet mało intensywne (łąka) zagospodarowanie murszejącej gleby torfowej powodowało większe zanieczyszczenie wód gruntowych niż użytkowanie gleb mineralnych w formie pastwiska łąki czy gruntu ornego. Wykazano również, że mało efektywnie działająca mechaniczno-biologiczna oczyszczalnia ścieków stanowi istotne źródło zanieczyszczenia wód gruntowych substancjami mineralnymi i organicznymi.

Słowa kluczowe: wody gruntowe, odczyn, zasolenie, TDS, ChZT_{Cr}, składniki popielne

Wprowadzenie

W ostatnich latach coraz częściej za zanieczyszczenia środowiska obciąża się rolnictwo [1], jednakże ze względu na fakt, iż skład chemiczny wód podziemnych nie zawsze jest zauważalny, co związane jest z nieprzekraczaniem norm jakości, zakłada się niejednokrotnie, iż wody podziemne nie podlegają niekorzystnym wpływom działalności antropogennej. Zatem działania na rzecz zapobiegania ich degradacji nie są podejmowane [2]. Istotnym problemem poruszonym w związku z użytkowaniem terenów rolniczych jest ograniczanie odpływu składników z gleb. W zależności od specyfiki terenu może to być odpowiednie zagospodarowanie, jak również wprowadzanie barier biogeochemicznych przez zadarnienia czy wprowadzanie zadrzewień i zakrzaceń, uporządkowywanie kanałów melioracyjnych itp. Zaś w celu zmniejszenia odpływu składników ze zlewni użytkowanych rolniczo szczególnie na terenach zmeliorowanych można odtwarzać bądź wprowadzać w sieć odwadniającą oczka wodne [3, 4]. Poza sposobem zagospodarowania gleb istotny wpływ zarówno na odczyn wód gruntowych oraz stężenie składników, jak również na uwilgotnienie gleb mają opady atmosferyczne, szczególnie ich rozkład oraz wielkość, a także temperatura powietrza [5-7].

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu sposobu użytkowania gleb mineralnych i organicznych na jakość wód gruntowych, zwłaszcza na zmienność ich pH, ChZT_{Cr}, zasolenia, TDS oraz stężenia w nich składników popielnych.

¹ Katedra Melioracji i Kształtowania Środowiska, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, pl. Łódzki 2, 10-719 Olsztyn, tel. 89 523 44 41, email: ilona.switajska@uwm.edu.pl; szymek@uwm.edu.pl

Metodyka

W okresie od listopada 2007 r. do października 2010 r. realizowano badania nad wpływem użytkowania rolniczego gleb na jakość wód gruntowych. Obiekt badań stanowił teren położony na obszarze Stacji Dydaktyczno-Badawczej UWM w Olsztynie, zlokalizowanym we wsi Bałdy, położonej na Pojezierzu Mazurskim w pobliżu Olsztyna. Wyznaczono pięć punktów pomiarowych - piezometrów, z których 4 usytuowano na glebach mineralnych: zdrenowane grunty orne, gdzie podłoże stanowi piasek gliniasty mocny (pgm:gl); na pograniczu trwałego użytku zielonego (łąka) i gruntu ornego - piasek gliniasty lekki (pgl:gl); na użytkach zielonych - pastwisko na wzniesieniu terenu, w pobliżu mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków, gleba wytworzona z piasku gliniastego mocnego (pgm:gl) i pastwisko w obniżeniu terenu - punkt pomiarowy zlokalizowany przy dopływie rowu melioracyjnego do Kanału Butryny, podłoże stanowi piasek gliniasty mocny (pgm:gl) oraz na użytku zielonym (łąka) - murszejąca gleba torfowa podścielona ilem (M:ip) w pobliżu zadrzewień śródpolnych.

Wody gruntowe do analiz chemicznych pobierano raz w miesiącu za pomocą pompy zanurzeniowej z odwiertów piezometrycznych, zlokalizowanych na każdej z form użytkowania i oznaczono w nich: ChZT metodą z dwuchromianem potasu, składniki mineralne - składniki popielne po zmineralizowaniu w piecu muflowym (temp. 550°C). Ponadto bezpośrednio w terenie sondą wieloparametryczną YSI oznaczono: odczyn, *sumę substancji rozpuszczonych* (TDS) oraz zasolenie.

Wyniki i ich omówienie

W zależności od panujących warunków meteorologicznych oraz sposobu użytkowania terenu odczyn wód gruntowych wahał się od kwaśnego (pH = 5,67) w styczniu (rok hydrologiczny 2009/2010) w glebie mineralnej zagospodarowanej częściowo jako łąka i częściowo jako grunt orny do zasadowego (pH = 7,67) w grudniu w roku hydrologicznym 2007/2008 na zdrenowanym gruncie ornym (tab. 1).

Tabela 1

Odczyn w wodach gruntowych w zależności od użytkowania rolniczego

Table 1

Effects of reaction pH in groundwater depending on the manner of the agricultural use

Stanowisko / Site	Min.-Max			Min.-Max
	2007/2008	2008/2009	2009/2010	2007-2010
Zdrenowany grunt orny / Drained arable land	6,92-7,67	6,56-7,55	5,93-7,12	5,93-7,67
Łąka i grunt orny na glebie mineralnej Meadow and arable land on mineral soil	6,51-7,20	5,95-7,28	5,67-6,96	5,67-7,28
Pastwisko w pobliżu oczyszczalni ścieków Pasture in the vicinity of sewage	6,69-7,32	6,03-6,98	6,05-7,28	6,03-7,32
Pastwisko przy rowie melioracyjnym Pasture near meliorative ditch	6,81-7,41	6,35-7,14	6,32-7,47	6,32-7,47
Użytek zielony na gruncie organicznym Grassland on organic land	6,69-7,14	6,14-7,21	5,88-6,78	5,88-7,21

Stwierdzenie największych wahań wartości pH wód gruntowych w czasie trzyletniego okresu badań właśnie na tych obiektach wskazuje na większy bezpośredni wpływ

zakwaszonych opadów atmosferycznych na zmienność odczynu wód gruntowych pod gruntami ornymi niż w przypadku zagospodarowania w formie trwałych użytków zielonych. Najmniejszą zmienność w zakresie pH od 6,32 do 7,47 wykazano w wodach gruntowych pobieranych na terenie pastwiska, w punktach zlokalizowanych w pobliżu oczyszczalni ścieków (pH = 6,03-7,32) oraz przy dopływie rowu melioracyjnego do Kanału Butryny - obniżenie terenu w zasięgu oddziaływania oczyszczalni ścieków. Może to wskazywać na alkalizujące oddziaływanie ścieków infiltrujących ze zbiorników wchodzących w skład biologicznej oczyszczalni do gruntu i migrację ich zgodnie z kierunkiem spadku terenu.

Przeprowadzone badania wód gruntowych wykazały bardzo duże zróżnicowanie ich obciążenia substancjami mineralno-organicznymi (chemiczne zapotrzebowanie na tlen - ChZT_{Cr}). W zależności od warunków meteorologicznych oraz rodzaju i sposobu zagospodarowania gleb ChZT_{Cr} wód gruntowych wahało się od $2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ w kwietniu 2009 r. i $2,2 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ w sierpniu w wodzie gruntowej pod mieszanym użytkowaniem (łąka i grunt orny) na glebie mineralnej do $277 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ w maju 2008 r. w wodzie gruntowej pastwiska w pobliżu oczyszczalni ścieków (tab. 2).

Tabela 2

Dynamika ChZT_{Cr} [$\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$] w wodach gruntowych w zależności od użytkowania rolniczego

Table 2

COD_{Cr} dynamics [$\text{mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$] in groundwater depending on the manner of the agricultural use

Stanowisko/ Site	Min.-Max Średnia / Average			Średnia Average 2007-2010
	2007/2008	2008/2009	2009/2010	
Zdrenowany grunt orny / Drained arable land	<u>7.6-39.2</u> 17,9	<u>6.0-33.9</u> 23,6	<u>8.0-37.8</u> 26,0	22,5
Łąka i grunt orny na glebie mineralnej Meadow and arable land on mineral soil	<u>5.3-158.0</u> 25,8	<u>2.0-28.8</u> 10,3	<u>2.2-48.0</u> 15,2	17,1
Pastwisko w pobliżu oczyszczalni ścieków Pasture in the vicinity sewage	<u>8.0-277.0</u> 59,7	<u>10.8-142.0</u> 62,9	<u>18.4-67.2</u> 38,3	53,6
Pastwisko przy rowie melioracyjnym Pasture near meliorative ditch	<u>4.0-90.6</u> 40,4	<u>27.2-73.6</u> 42,3	<u>17.6-54.4</u> 36,6	39,8
Użytek zielony na gruncie organicznym Grassland on organic land	<u>8.4-240.0</u> 105,0	<u>13.6-174.0</u> 111,4	<u>16.8-198.0</u> 117,4	111,3

Zasadniczo najmniejsze zróżnicowanie (min. - max) wartościami ChZT_{Cr} wystąpiło w wodach gruntowych pod zdrenowanym gruntem ornym, gdzie wahało się od $6 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ w lipcu 2009 r. do $37,8 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ w kwietniu 2010 r., co może wskazywać na niewielką zasobność tych gleb nie tylko w składniki mineralne (wykorzystanie przez rośliny oraz odpływ siecią drenarską), ale również na silne zubożenie w materię organiczną, która w warunkach dobrego natlenienia gleb łatwo ulega mineralizacji. Analizując średnie wartości ChZT_{Cr} z okresu wielolecia, stwierdzono ponad 6-krotnie większe zapotrzebowanie na tlen w wodach gruntowych na terenie użytku zielonego położonego na gruncie organicznym ($111,3 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$) w stosunku do wód gruntowych w glebie mineralnej pod użytkowaniem mieszanym (łąka i grunt orny - $17,1 \text{ mg O}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$). Ponadto kilkakrotnie większe zapotrzebowanie na tlen występuje w wodach gruntowych pod pastwiskami znajdującymi się w zasięgu oddziaływania

biologicznej oczyszczalni ścieków, która stanowi znaczące źródło zanieczyszczeń wód gruntowych substancjami organicznymi i mineralnymi.

W przypadku zasolenia wód gruntowych najmniejsze wartości stwierdzono (od $0,08 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w lutym 2009 r. przez $0,09 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w czerwcu 2008 r. do $0,10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w sierpniu 2010 r.) na gruncie ornym, co ma zapewne częściowo związek z pobieraniem składników pokarmowych przez rośliny uprawne oraz częściowo z intensywniejszym ich odpływem siecią drenarską odwadniającą ten teren (tab. 3). Wskazuje to również na duże zubożenie zdrenowanych gleb lekkich użytkowanych ornie w składniki pokarmowe oraz potwierdza większe, niż w przypadku użytków zielonych, zagrożenie zanieczyszczenia biogenami wód gruntowych, a w efekcie zasilanych nimi wód powierzchniowych. Największe zasolenie (średnio z wielolecia $0,42 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) wykazano w wodach gruntowych pod łąką na gruncie organicznym. Miało to zapewne związek z płycej zalegającym lustrem wód gruntowych niż w przypadku gruntów mineralnych, jak również z uwalnianiem składników z murszejącej wierzchniej warstwy torfu w ilościach większych niż potrzeby pokarmowe roślin, a w efekcie przedostawaniem się ich do wód gruntowych. Największe średnie roczne wartości zasolenia wód dotyczą roku hydrologicznego 2007/2008, co ma związek zapewne z warunkami meteorologicznymi, wyjątek stanowią wody gruntowe użytku zielonego ($0,44 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), gdzie przypada ona na rok 2009/2010.

Tabela 3

Zasolenie [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] w wodach gruntowych w zależności od użytkowania rolniczego

Table 3

Salinity [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] in groundwater depending on the manner of the agricultural use

Stanowisko/ Site	Min.-Max Average			Średnia Average 2007-2010
	2007/2008	2008/2009	2009/2010	
Zdrenowany grunt orny / Drained arable land	<u>0,09-0,70</u> 0,20	<u>0,08-0,19</u> 0,12	<u>0,10-0,22</u> 0,15	0,16
Łąka i grunt orny na glebie mineralnej Meadow and arable land on mineral soil	<u>0,31-0,45</u> 0,41	<u>0,23-0,43</u> 0,34	<u>0,28-0,44</u> 0,37	0,37
Pastwisko w pobliżu oczyszczalni ścieków Pasture in the vicinity sewage	<u>0,16-0,44</u> 0,29	<u>0,17-0,36</u> 0,28	<u>0,15-0,38</u> 0,28	0,28
Pastwisko przy rowie melioracyjnym Pasture near meliorative ditch	<u>0,40-0,47</u> 0,44	<u>0,26-0,47</u> 0,38	<u>0,17-0,50</u> 0,37	0,40
Użytek zielony na gruncie organicznym Grassland on organic land	<u>0,41-0,42</u> 0,42	<u>0,30-0,43</u> 0,41	<u>0,43-0,51</u> 0,44	0,42

W badanych wodach gruntowych całkowita zawartość substancji rozpuszczonych (TDS) wahała się w zakresie od $0,107 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w lutym 2009 r. pod gruntem mineralnym częściowo zagospodarowanym jako grunt orny i częściowo jako łąka do $0,895 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w lutym 2008 r. na pastwisku przy dopływie rowu melioracyjnego (tab. 4). Biorąc pod uwagę średnie wartości TDS z wielolecia, stwierdzono podobne zależności jak w przypadku składników popielnych, gdzie najmniejsze stężenie ($0,206 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) występowało w wodach pod gruntem ornym, zaś największe ($0,550 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) w wodach pod łąką na glebie organicznej.

Tabela 4
Stężenie substancji rozpuszczonych (TDS) w wodach gruntowych w zależności od użytkowania rolniczego [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Concentration substance dissolved (TDS) in groundwater depending on the manner of the agricultural use [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]

Table 4

Stanowisko/ Site	Min.÷Max Średnia / Average			Średnia Average 2007-2010
	2007/2008	2008/2009	2009/2010	
Zdrenowany grunt orny / Drained arable land	<u>0,134-0,261</u> 0,188	<u>0,118-0,807</u> 0,232	<u>0,133-0,293</u> 0,198	0,206
Łąka i grunt orny na glebie mineralnej Meadow and arable land on mineral soil	<u>0,404-0,597</u> 0,538	<u>0,107-0,564</u> 0,438	<u>0,368-0,580</u> 0,485	0,487
Pastwisko w pobliżu oczyszczalni ścieków Pasture in the vicinity sewage	<u>0,218-0,577</u> 0,384	<u>0,228-0,547</u> 0,394	<u>0,202-0,506</u> 0,377	0,385
Pastwisko przy rowie melioracyjnym Pasture near meliorative ditch	<u>0,528-0,895</u> 0,612	<u>0,286-0,620</u> 0,516	<u>0,228-0,648</u> 0,489	0,206
Użytek zielony na gruncie organicznym Grassland on organic land	<u>0,541-0,558</u> 0,549	<u>0,347-0,566</u> 0,522	<u>0,560-0,666</u> 0,579	0,550

Stężenie składników popielnych w analizowanych wodach gruntowych było uzależnione od warunków meteorologicznych oraz sposobu użytkowania terenu i wahało się od $24 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w październiku 2010 r. do $888 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w styczniu 2009 r. w wodach gruntowych na terenie użytku zielonego (tab. 5).

Tabela 5

Dynamika stężenia składników popielnych [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] w wodach gruntowych w zależności od użytkowania rolniczego

Table 5

Ash components concentrations [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] in groundwater depending on the manner of the agricultural use

Stanowisko/ Site	Min.÷Max Średnia / Average			Średnia Average 2007-2010
	2007/2008	2008/2009	2009/2010	
Zdrenowany grunt orny / Drained arable land	<u>124-284</u> 214	<u>52-680</u> 283	<u>44-376</u> 241	246
Łąka i grunt orny na glebie mineralnej Meadow and arable land on mineral soil	<u>332-620</u> 491	<u>132-788</u> 380	<u>156-496</u> 342	404
Pastwisko w pobliżu oczyszczalni ścieków Pasture in the vicinity sewage	<u>178-704</u> 376	<u>232-532</u> 356	<u>68-568</u> 299	344
Pastwisko przy rowie melioracyjnym Pasture near meliorative ditch	<u>384-556</u> 486	<u>292-636</u> 476	<u>148-540</u> 398	454
Użytek zielony na gruncie organicznym Grassland on organic land	<u>272-648</u> 549	<u>480-888</u> 623	<u>24-716</u> 483	552

Biorąc pod uwagę średnie z wielolecia, największe stężenie składników popielnych ($551,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) wystąpiło w wodach gruntowych pod łąką na gruncie organicznym, co mogło być spowodowane dopływem substancji mineralnych z murszejącej warstwy torfu. Najmniejszą zawartość składników popielnych (średnio $246 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) w omawianych wodach gruntowych stwierdzono pod gruntem ornym, co potwierdza również, jak

i wartości wcześniej omawianych wskaźników, duże ubożenie użytkowanych ornice zdrenowanych gleb lekkich w składniki pokarmowe.

Wnioski

1. Poziom zanieczyszczenia wód gruntowych na terenach rolniczych zależy od rodzaju i sposobu zagospodarowania gleb oraz od warunków meteorologicznych modyfikujących procesy glebowe i intensywność bioakumulacji składników oraz wymywanie ich z gleb do wód gruntowych.
2. Nawet mało intensywne (łąka) zagospodarowanie murszejącej gleby organicznej powoduje większe zanieczyszczenie wód gruntowych substancjami mineralno-organicznymi niż użytkowane (łąka, pastwisko, grunt orny) gleb mineralnych.
3. Na badanym terenie wiejskim znaczące źródło zanieczyszczenia wód gruntowych stanowi mało efektywnie działająca i zdekapitalizowana (przeziąki do gruntu) mechaniczno-biologiczna oczyszczalni ścieków.

Podziękowania

Autorka Ilona Joanna Świtajska otrzymała stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Author Ilona Joanna Świtajska was supported by the European Union within the European Social Fund.



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPOJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Literatura

- [1] Kuś J, Jończyk K, Kamińska M. Pamięć Puław. 2001;124:263-272.
- [2] Chelmicki W. Woda. Zasoby, degradacja, ochrona. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2002.
- [3] Allen A, Chapman D. Hydrogeol J. 2001;9:390-400.
- [4] Szymczyk S, Cymes I. J Elementol. 2005;10(2):395-401
- [5] Bednarek R, Sowiński P. Biul Nauk. 2000;9:207-219.
- [6] Szymczyk S. Ecol Chem Eng S. 2004;12(3):399-406.
- [7] Koc J, SolarSKI K, Rochwerger A. J Elementol. 2005;10(2):349-358.

THE EFFECT OF LAND USE ON THE QUALITY OF GROUNDWATER

Department of Land Reclamation and Environmental Management
University of Warmia and Mazury in Olsztyn

Abstract: In years 2007-2010 in the Mazurian Lake District in the area of the village Baldy they were carrying out research above the influence of agricultural using the soil on the quality of groundwaters. Waters was collected from piezometers, which was located: on mineral soils - arable land which was desiccated drainage system, on the border between meadow and arable land; in the pastures in the vicinity of mechanical and biological sewage and in the depression at the drainage ditch and in meadow which is located on loam-bedded decaying peat soil. In groundwaters which were collected once a month determine: reaction pH, COD and ash components, TDS and salinity. They stated that a kind and a way of developing the soil and precipitations which depending on intensity and the disintegration caused the change of the reaction pH had affected the value of the reaction pH than acid to

similar to neutral. They stated, that even little intense (meadow) land use on loam-bedded decaying peat soil was resulted bigger pollution for groundwaters than using the mineral soil in the pasture form or arable land. They also showed that little effectively the working mechanical-biological sewage treatment the essential source pollution of groundwaters with the mineral and organic matters.

Keywords: groundwater, reaction pH, salinity, TDS, COD, ash components

Elwira TOMCZAK¹, Władysław KAMIŃSKI¹ i Dominika SZCZERKOWSKA¹

ZASTOSOWANIE POCHODNYCH UŁAMKOWYCH DO MATEMATYCZNEGO OPISU KINETYKI SORPCJI DLA UKŁADU SORBENT ROŚLINNY - JONY METALI CIĘŻKICH

APPLICATION OF FRACTIONAL DERIVATIVES FOR MATHEMATICAL DESCRIPTION OF SORPTION KINETICS IN THE PLANT SORBENT - HEAVY METAL IONS SYSTEM

Abstrakt: W pracy wykorzystano łuskę gryki do procesu sorpcji jonów metali ciężkich Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) i Cd(II) z roztworów wodnych. Wyznaczone zostały maksymalne pojemności sorpcyjne oraz stałe kinetyczne i równowagowe. Obliczone wartości pozwoliły na zastosowanie równań różniczkowych ułamkowych do opisu kinetyki sorpcji oraz uzyskania uogólnionego równania kinetyki sorpcji. Opracowanie wyników według tej koncepcji wymaga napisania procedury obliczeniowej wykorzystującej funkcję gamma oraz szeregi nieskończone. Równania kinetyki z wykorzystaniem pochodnych ułamkowych są równaniami o dwóch parametrach. Są to ułamek pochodnej i stała kinetyczna zależne od analizowanego układu sorbent - adsorbent.

Słowa kluczowe: równania różniczkowe ułamkowe, biosorbenty, metale ciężkie

Wprowadzenie

Zagadnienia związane z wykorzystaniem procesów adsorpcji w ochronie środowiska są od wielu lat przedmiotem zainteresowania wielu ośrodków naukowych. Prowadzone w ostatnich latach eksperymenty koncentrowały się nad zwiększaniem efektywności oczyszczania i odzyskiwania jonów metali ciężkich z roztworów wodnych. Obecnie równie ważnym zagadnieniem jest minimalizacja kosztów tego procesu poprzez zastosowanie innowacyjnych materiałów pochodzenia naturalnego lub poprodukcyjnego. Bioadsorbenty mogą być reprezentowane przez takie surowce organiczne, jak np.: grzyby [1], algi morskie [2], trociny [3], łuski ryżu [4], torf [5], kukurydzę [6], otręby pszenne [7], słomę [8].

Biosorpcja stanowi alternatywę dla fizykochemicznych procesów rozdzielania. Istnieje możliwość łączenia jej z innymi procesami separacyjnymi. Nie została w pełni scharakteryzowana pod kątem mechanizmów usuwania zanieczyszczeń chemicznych ze środowiska. Autorzy pracy [9] proces ten tłumaczą naturalną zdolnością sorbentów pochodzenia roślinnego do wiązania jonów metali ciężkich, dzięki występowaniu w ich strukturze chemicznej grup hydroksylowych, karboksylowych, karbonylowych, tiolowych i aminowych. W grupę nowych biosorbentów wpisuje się łuska gryki jako materiał należący do tzw. tanich sorbentów rolnych dostępnych w Polsce [10].

Celem pracy była ocena możliwości separacyjnych łuski gryczanej, po obróbce wstępnej, pod względem wykorzystania jako potencjalnego adsorbentu do usuwania jonów metali ciężkich z roztworu wodnego. Wykonano eksperymenty mające na celu określić kinetykę sorpcji uwzględniającą zmiany stężenia w roztworze i sorbencie w czasie. To

¹ Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, ul. Wólczańska 213, 90-924 Łódź, tel. 42 631 37 88, email: tomczak@wipos.p.lodz.pl

pozwoiliło na wyznaczenie parametrów kinetycznych i równowagowych procesu sorpcji, potrzebnych do obliczeń związanych z pochodnymi uławkowymi.

Metodyka badań

W ramach eksperymentu jako sorbentu użyto łuski gryki (Młyn Pabianice) [11-13]. Preparatyka polegała na gotowaniu w temperaturze 90°C, przemywaniu w wodzie destylowanej i suszeniu w 105°C. Jako adsorbat stosowano sole metali ciężkich: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd SO}_4 \times 8/3\text{H}_2\text{O}$ (Fluka, Niemcy). Badania równowagi i kinetyki sorpcji prowadzono w $T = 25^\circ\text{C}$ przy $\text{pH} = 5-6$. W kolbkach umieszczano 5 g s.m. sorbentu i dodawano 200 cm^3 roztworów o stężeniach kationów $10 \div 50 \text{ mg/dm}^3$. Kolbki z mieszaniną wytrząsano mechanicznie w łaźni wodnej do czasu ustalenia się równowagi adsorpcyjnej. W trakcie procesu mierzono stężenia jonów metali ciężkich w fazie wodnej na chromatografie jonowym Dionex ICS-1000 (kolumna IonPac AS5A). Na tej podstawie wyznaczono pojemność adsorpcyjną adsorbentu ze wzoru:

$$q_e = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_e) \quad (1)$$

gdzie: q_e - równowagowa ilość kationów zaadsorbowanych na jednostkę masy sorbentu [mg/g], V - objętość roztworu w kolbie [dm^3], C_0 i C_e - wyjściowe i równowagowe stężenia kationów w roztworze [mg/dm^3], m - ilość suchej masy sorbentu [g].

Opis matematyczny kinetyki sorpcji

Adsorbent służący do pochłaniania substancji powinien wykazywać nie tylko znaczną pojemność sorpcyjną - obliczoną wg równania (1), ale proces na nim zachodzący powinien charakteryzować się dużą szybkością. Kinetyka adsorpcji jest przedmiotem badań od momentu, kiedy ustalono, że szybkość reakcji jest ważnym czynnikiem decydującym o przebiegu procesu, a niekiedy go limitującym.

W literaturze tematu rozposzechnione są dwa modele kinetyki adsorpcji: Lagergren'a pseudo-I-rzędowy [14] oraz Ho i McKay pseudo-II-rzędowy [15].

W prezentowanej pracy proponuje się nowe podejście do obliczeń kinetycznych. Zaoferowano opis kinetyki za pomocą równań różniczkowych uławkowych. Daje to możliwość uzyskania uogólnionego równania kinetyki sorpcji. Opracowanie wyników według tej koncepcji wymaga napisania procedury obliczeniowej, wykorzystującej funkcje gamma oraz szeregi nieskończone. Równania kinetyki z wykorzystaniem pochodnych uławkowych będą równaniami o dwóch parametrach. Współczynniki te (ułamek pochodnej α i stała kinetyczna K_1) są zależne od analizowanego układu sorbent - adsorbat.

W ostatnim czasie ukazało się wiele publikacji i monografii na temat zastosowania pochodnych uławkowych. Większość z nich poświęconych jest rozwiązywaniu równań liniowych z zastosowaniem pochodnej uławkowej jako funkcji specjalnej.

Pochodne całkowitego rzędu, np. $\alpha = 1$, o postaci $d^\alpha f/dt^\alpha$ stanowią klasyczne podejście, ponadto są dobrze zdefiniowane i opracowane. Pochodne uławkowego rzędu $\alpha \in (0, 1)$ zdefiniował Riemann Liouville [16] zgodnie z zapisem:

$$\frac{d^\alpha f(t)}{dt^\alpha} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dt} \int_0^t (t-\tau)^{-\alpha} f(\tau) d\tau \quad (2)$$

gdzie $\Gamma(z)$ jest funkcją gamma.

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-u} u^{z-1} du \quad z \in R \quad (3)$$

W prezentowanej pracy proponuje się, aby kinetykę adsorpcji opisać równaniem o ogólnej postaci

$$\frac{d^\alpha (q^* - q)}{dt^\alpha} = -K(q^* - q)^n \quad (4)$$

z warunkiem początkowym

$$q(0) = 0 \quad (5)$$

Postać ogólnego równania (4) zawiera trzy współczynniki, gdzie: α - ułamkowy rząd pochodnej, K - stała kinetyczna, n - rząd równania kinetycznego.

Dla równania kinetycznego zerowego rzędu, gdzie $n = 0$, rozwiązanie równania (4) przyjmuje następującą postać:

$$q = K_0 \frac{t^\alpha}{\Gamma(\alpha + 1)} \quad (6)$$

Dla równania kinetycznego pierwszego rzędu, gdzie $n = 1$, rozwiązanie równania (4) ma postać

$$q = q^* (1 - E_\alpha(-K_1 t^\alpha)) \quad (7)$$

gdzie $E_\alpha(x)$ jest funkcją Mittag-Leffler zdefiniowaną

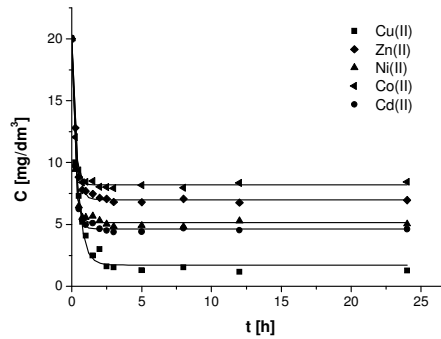
$$E_\alpha(x) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{x^j}{\Gamma(\alpha j + 1)} \quad (8)$$

Interpretacja wyników badań

W trakcie pomiarów analizowano skład roztworu. Pomiaru kinetyki prowadzono do 25 godzin, ale stan równowagi osiągnięto po upływie 5 godzin. Zmiany stężenia w 5-składnikowym roztworze o stężeniu wyjściowym wynoszącym $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$ przedstawiono na rysunku 1. W dalszym etapie pracy, zgodnie z równaniem (1), obliczono zmiany stężenia jonów metali q w adsorbencie dla tego samego $C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$, co przedstawiono na rysunku 2. Punkty odpowiadające danym eksperymentalnym opisano krzywymi wyznaczonymi z równania (7), prezentującego zastosowanie pochodnej ułamkowej. Upřednio wyznaczono wartość α i K_1 z zastosowaniem obliczeń opartych na algorytmach genetycznych, które prowadzono w środowisku obliczeniowym MATLAB na podstawie własnych procedur.

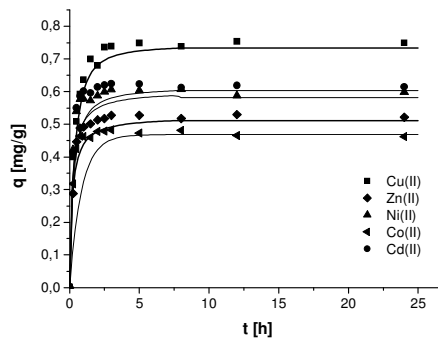
Analizując przebieg kinetyki dla układu jony metali ciężkich - łuska gryki, stwierdzono, że jony miedzi są adsorbowane najlepiej, pozostałe jony są sorbowane na

niższym poziomie, najgorzej jony Co(II). Opis matematyczny kinetyki sorpcji proponowanym równaniem jest zadowalający (tab. 1).



Rys. 1. Kinetyka sorpcji dla układu łuska gryki - Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) ($C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$)

Fig. 1. The sorption kinetics for buckwheat husk - Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) system ($C_0 = 20 \text{ mg/dm}^3$)



Rys. 2. Dane doświadczalne i obliczone dla układu łuska gryki - Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II)

Fig. 2. Experimental and calculated data for buckwheat husk - Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) system

Tabela 1

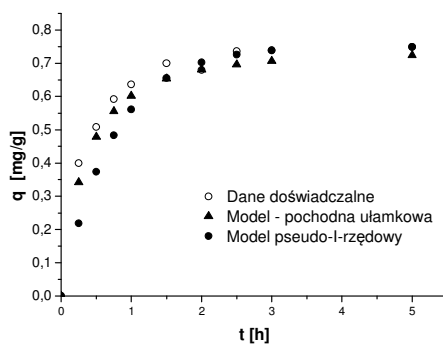
Ocena statystyczna i współczynniki w równaniu (7)

Table 1

Statistical evaluation and the coefficients in the equation (7)

	α	K_1	R^2	δ_m
Cu(II)	0.8206	1.8976	0.9762	0.0440
Zn(II)	0.7030	2.4623	0.8863	0.0946
Ni(II)	0.7063	2.4456	0.9301	0.0765
Co(II)	0.9844	1.1776	0.2853	0.2478
Cd(II)	0.7751	2.1166	0.8296	0.1183

Na rysunku 3 dokonano porównania jakości aproksymacji danych dla jonów Cu(II) z wykorzystaniem pochodnej ułamkowej oraz za pomocą równania pseudo-I-rzędowego. Dla równania różniczkowego otrzymano $\alpha = 0,8206$, $K_1 = 1,8976$ 1/s i odpowiednio wartość $k_1 = 1,379$ 1/s dla kinetyki opisanej klasycznie. Analizując oba przypadki, można zauważyć, że lepszy opis matematyczny uzyskuje się, stosując pochodną ułamkową, szczególnie w obszarze dużej szybkości procesu. W zakresie niskich szybkości sorpcji oba modele dobrze opisują przebieg eksperymentu.



Rys. 3. Porównanie aproksymacji sorpcji dla Cu(II) $C_0 = 20$ mg/dm³

Fig. 3. Comparison of sorption approximation for Cu(II) $C_0 = 20$ mg/dm³

Podsumowanie

W pracy przedstawiono kinetykę procesu sorpcji mieszaniny jonów metali ciężkich na roślinnym sorbencie naturalnym (łuska gryki). Stwierdzono, że sorpcja najlepiej zachodzi dla jonów miedzi, zaś najgorzej dla jonów kobaltu.

Zaproponowano zastosowanie uogólnionego równania do opisu kinetyki sorpcji. Równanie wykorzystuje pochodne ułamkowe i może być stosowane w procesach adsorpcji. W oferowanym podejściu założono, że mechanizmem dominującym jest adsorpcja fizyczna. Aproksymacja danych doświadczalnych dla wszystkich analizowanych jonów przebiegła w sposób zadowalający, co potwierdziła ocena statystyczna.

Porównanie opisu matematycznego za pomocą klasycznego równania pseudo-I-rzędowego i równania z pochodną ułamkową wypadło na korzyść tego drugiego.

Literatura

- [1] Dhankhar R, Hooda A. Fungal biosorption - an alternative to meet the challenges of heavy metal pollution in aqueous solutions. *Environ Technol.* 2011;32:5-6. DOI: 10.1080/09593330.2011.572922.
- [2] Jalali R, Ghafourian H, Asef Y, Davarpanah SJ, Sepehr S. Removal and recovery of lead using nonliving biomass of marine algae. *J Hazard Mater.* 2002;92:253-262.
- [3] Argun ME, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *J Hazard Mater.* 2007;141:77-85. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.095.
- [4] Mohan S, Gandhimathi R, Sreelakshmi G. Isotherm studies for heavy metal adsorption on rice husk. *Asian J Water Environ Pollut.* 2008;5:71-78.

- [5] Gundogan R, Acemioglu B, Alma MH. Copper(II) adsorption from aqueous solution by herbaceous peat. *J Colloid & Inter Sci.* 2004;269:303-309. DOI: 10.1016/S0021-9797(03)00762-8.
- [6] Igwe JC, Abia AA. *Electron. J. Biotechnology.* 2007;10(4):1109-1112. DOI: 10.2225/vol10-issue4-fulltext-15.
- [7] Nameni M, Alavi Moghadam MR, Arami M. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by wheat bran. *Int J Environ Sci Technol.* 2008;5:161-168.
- [8] Dhir B, Kumar R. Adsorption of heavy metals by salvinia biomass and agricultural residues. *Int J Environ Res.* 2010;4(3):427-432.
- [9] Witek-Krowiak A, Szafran R, Modelski S. Atrakcyjne i tanie sorbenty do usuwania metali ciężkich z wód. *Przem Chem.* 2011;90(1):128-131.
- [10] Tomczak ET. Usuwanie zanieczyszczeń z roztworów wodnych w kolumnie wypełnionej - zagadnienia modelowania dynamiki adsorpcji [Rozprawa habilitacyjna]. Łódź: Politechnika Łódzka; 2011.
- [11] Jurga R. Prawie wszystko o ziarnie gryki i jej przetworach. *Przeł Zbożowo-Młynarski.* 2010;6-10.
- [12] Kowalewski W, Gałazka R, Gąsiorowska T. Technologia czyszczenia i przerobu gryki na kaszę. *Przeł Zbożowo-Młynarski.* 2004;28-30.
- [13] Zawadzki K. Gryka jako alternatywa dla pszenicy. *Przeł Zbożowo-Młynarski* 2007;27.
- [14] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar.* 1898;24(4):1-39.
- [15] Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 1999;34:451-465.
- [16] Delbosco D, Rodino L. Existence and uniqueness for a nonlinear fractional differential equation. *J Math Anal Appl.* 1996;204:609-625.

APPLICATION OF FRACTIONAL DERIVATIVES FOR MATHEMATICAL DESCRIPTION OF SORPTION KINETICS IN THE PLANT SORBENT - HEAVY METAL IONS SYSTEM

Faculty of Process and Environmental Engineering, Lodz University of Technology

Abstract: Buckwheat husk for sorption of heavy metal ions Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II) and Cd(II) from aqueous solutions was presented in the paper. The maximum sorption capacity and kinetics and equilibrium constants were determined. Calculated values were used to describe sorption kinetics by means of fractional derivatives. The calculations were carried out using gamma functions and the infinite series. Two parameters equation was obtained. These parameters are a fraction of a derivative and a kinetics constant depend on the analyzed system.

Keywords: fractional derivatives, biosorbents, heavy metal ions

Ewa ADAMEK¹, Wojciech BARAN¹, Andrzej SOBCZAK^{1,2} i Natalia SZCZEPKA³

WPLYW SOLI Fe^{3+} NA FOTOKATALITYCZNY ROZKŁAD SUBSTANCJI PROMIENIOCHRONNYCH W WODNEJ ZAWIESINIE TiO_2

EFFECT OF Fe^{3+} SALTS ON THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF SUNSCREENS IN THE AQUEOUS SUSPENSION OF TiO_2

Abstrakt: Przedmiotem badań były dwie substancje promieniochronne: benzofenon 4 (BP-4) i kwas fenylenobenzimidazolosulfonowy (PBSA). W pracy zbadano możliwość zwiększenia efektywności procesu fotokatalitycznego utleniania tych związków, prowadzonego w obecności TiO_2 P25, po dodaniu soli Fe^{3+} . Roztwory wodne zawierające próbki badanych substancji promieniochronnych naświetlano promieniowaniem UVA (λ_{max} 366 nm) w obecności wyłącznie TiO_2 P25 lub soli Fe^{3+} oraz w mieszaninie TiO_2 P25 i soli Fe^{3+} , w każdym przypadku przy pH~3. W próbkach pobieranych podczas naświetlania oznaczano metodą HPLC stężenie nierozłożonych substancji promieniochronnych. W pracy oceniano m.in. dynamikę zmian stężenia tych związków w trakcie procesu fotodegradacji oraz określono jego kinetykę. Stwierdzono, że w warunkach doświadczalnych obie substancje promieniochronne ulegały fotokatalitycznej degradacji, a jony Fe^{3+} miały wpływ na szybkość tego procesu. Efektywność ich fotodegradacji w mieszaninie TiO_2 P25 i soli Fe^{3+} była większa w porównaniu z analogicznym procesem prowadzonym w obecności samego TiO_2 P25. Stwierdzono też, że omawiany proces przebiegał zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu.

Słowa kluczowe: fotokataliza, sole Fe^{3+} , TiO_2 P25, substancje promieniochronne

Wprowadzenie

Związki organiczne mające zdolność do absorpcji promieniowania ultrafioletowego (UV), czyli tzw. produkty promieniochronne, są powszechnie stosowane m.in. w kosmetykach. Ich zadaniem jest głównie ochrona skóry przed np. poparzeniami słonecznymi czy fotostarzeniem. Produkty promieniochronne, wraz z konserwantami, detergentami i związkami o działaniu antybakteryjnym, są zaliczane do produktów ochrony osobistej (Personal Care Products, PCPs). W ostatnich dziesięcioleciach produkcja i zużycie produktów promieniochronnych stale rośnie z powodu obawy wśród ludzi przed szkodliwym działaniem promieniowania słonecznego i - wynikającą stąd - powszechną, rekomendowaną w mediach ochroną skóry. Istnieją jednak obawy dotyczące bezpieczeństwa związanego z ich nadmiernym stosowaniem. Szczególne kontrowersje dotyczą niekorzystnych efektów biologicznych. Wiele spośród produktów promieniochronnych jest odpornych na procesy biodegradacji [1]. Ponadto z powodu wysokiej lipofilowości mogą gromadzić się w biocenozach wodnych, w tym również w tkankach ryb [2]. W licznych badaniach *in vitro* i *in vivo* wykazano ich działanie hormonalne u ryb (estrogenne, antyestrogenne, androgenne oraz antyandrogenne) [3, 4]. Ponieważ produkty promieniochronne mogą być absorbowane przez skórę, ich pozostałości wykryto w ludzkim mleku i w moczu [5]. Wiele produktów promieniochronnych wykryto

¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 64

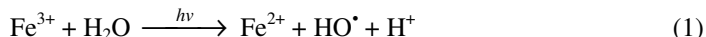
² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

³ była studentka, Wydział Farmaceutyczny, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec

w wodach powierzchniowych, osadach dennych, a także w ściekach nieoczyszczonych i oczyszczonych [6, 7]. Dlatego wciąż poszukiwane są efektywne, a zarazem tanie metody, które można by wykorzystać do usuwania zanieczyszczeń z biosfery.

Istotną zaletą technik zaliczanych do zaawansowanych metod utleniania (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs) jest praktycznie całkowita mineralizacja tych związków. Jedną z takich technik jest proces fotokatalityczny. Z jego pomocą można usunąć i całkowicie zmineralizować niemal każdy związek organiczny. Jest to efekt szeregu reakcji wolnorodnikowych z udziałem wygenerowanych, wysokoreaktywnych rodników hydroksylowych (HO^\bullet). Najczęściej stosowanym fotokatalizatorem jest TiO_2 [8]. Charakteryzuje się on wysoką aktywnością fotokatalityczną w zakresie promieniowania UV (w porównaniu z innymi tlenkami i siarczkami o właściwościach półprzewodnikowych), wysoką trwałością i stabilnością fotochemiczną, jest nietoksyczny i tani. Jego wadą jest niska, całkowita wydajność kwantowa oraz fotoaktywność katalityczna wykazywana wyłącznie w zakresie UVA. Część badań z dziedziny fotokatalizy ma na celu opracowanie efektywnej metody syntezy fotokatalizatora tytanowego, który byłby aktywny w zakresie światła widzialnego, co zwiększyłoby możliwości jego praktycznych aplikacji. Z kolei inne prace dotyczą głównie wzrostu aktywności fotokatalitycznej TiO_2 przy jego wzbudzeniu za pomocą promieniowania UV. Omawiana fotoaktywność wzrasta w obecności m.in. jonów metali przejściowych [9].

Jedne z najbardziej rozpowszechnionych soli metali przejściowych, sole żelaza(III), również wykazują aktywność fotokatalityczną. Jony Fe^{3+} są źródłem HO^\bullet , które powstają w reakcji fotoredukcji:

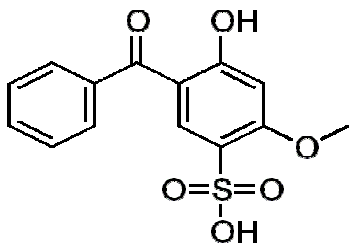


W zawiesinie TiO_2 , w środowisku kwaśnym (przy $\text{pH} = 3$), kationy Fe^{3+} powodowały zwiększenie szybkości fotodegradacji m.in. herbicydów [10].

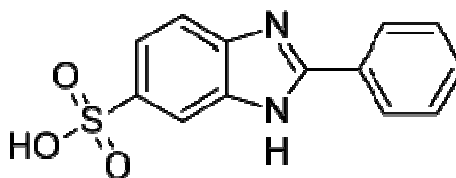
Celem niniejszej pracy było zbadanie możliwości zwiększenia efektywności fotokatalitycznej degradacji substancji promieniochronnych w obecności suspensji TiO_2 po dodaniu soli Fe^{3+} oraz wyznaczenia dynamiki zmian stężeń oraz kinetyki tego procesu.

Metodyka badań

Przedmiotem badań były dwie substancje promieniochronne:



kwas 2-hydroksy-4-metoksybenzofenon-5-sulfonowy (BASF GmbH)
benzofenon 4, **BP-4**,
 $\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$



kwas fenylenobenzimidazolosulfonowy (Sigma-Aldrich)
PBSA,
 $\lambda_{\text{max}} = 309 \text{ nm}$

Jako fotokatalizator był stosowany TiO_2 , oznaczony symbolem P25 (Aeroxide[®], Degussa-Evonik GmbH). Do 100 cm^3 roztworu każdej z substancji promieniochronnych (o stężeniu wyjściowym $C_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$) dodawano naważki TiO_2 P25 i świeżo przygotowanego roztworu FeCl_3 ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$) lub wyłącznie roztworu FeCl_3 i ustalano pH = 3. Próbkę naświetlano promieniowaniem UVA w otwartych krystalizatorach przy swobodnym dostępie powietrza atmosferycznego i przy ciągłym mieszaniu za pomocą mieszadeł magnetycznych. Źródłem promieniowania UV o natężeniu $13,6 \text{ W m}^{-3}$ i maksimum emisji przy $\lambda = 366 \text{ nm}$ były 4 lampy Philips (Actynic BC, TL-40 W/10). Po odwirowaniu suspensji TiO_2 (15 min, 4000 rpm) w roztworach określano stężenie nierozłożonych związków metodą HPLC (detektor Waters 486, pompa Knauer 64, kolumna Supelcosil[™] LC-18, ziarno 5 μm , 25 $\text{cm} \times 4,6 \text{ mm}$). Fazami ruchomymi były: KH_2PO_4 (10 mmol dm^{-3} , pH = 8,2): CH_3CN , 80:20 (v/v) dla BP-4 oraz KH_2PO_4 (10 mmol dm^{-3} , pH = 8,2): CH_3CN , 90:10 (v/v) dla PBSA. Do analizy chromatogramów stosowano aplikację LP-Chrom ver.1.0. W trakcie badań wyznaczano zależność stopnia rozkładu badanych substancji od czasu naświetlania.

Procesy fotodegradacji zazwyczaj przebiegają zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu. Równanie kinetyczne dla tego typu reakcji ma postać:

$$\ln C/C_0 = -kt \quad (2)$$

gdzie: t - czas naświetlania [min], k - stała szybkości reakcji [min^{-1}].

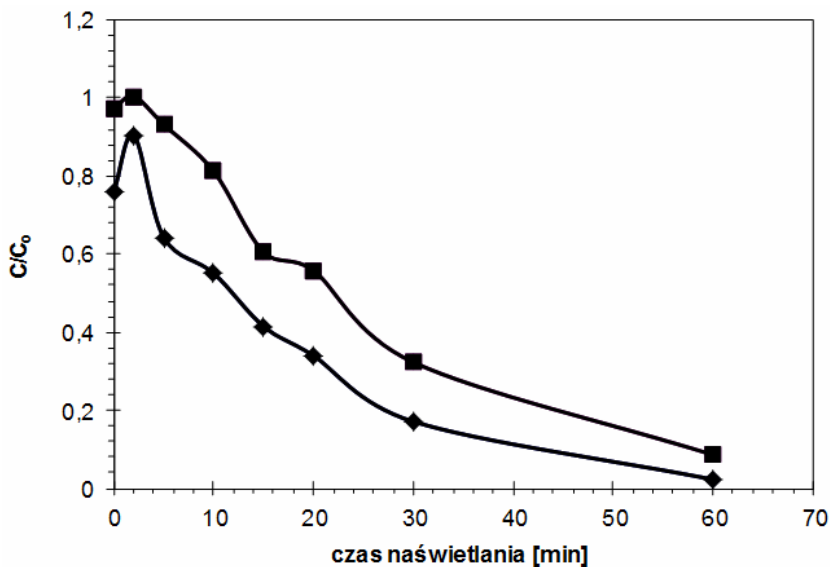
Początkową szybkość reakcji (r_0) można wówczas wyznaczyć na podstawie wzoru:

$$r_0 = k C_0 \quad (3)$$

Omówienie wyników i dyskusja

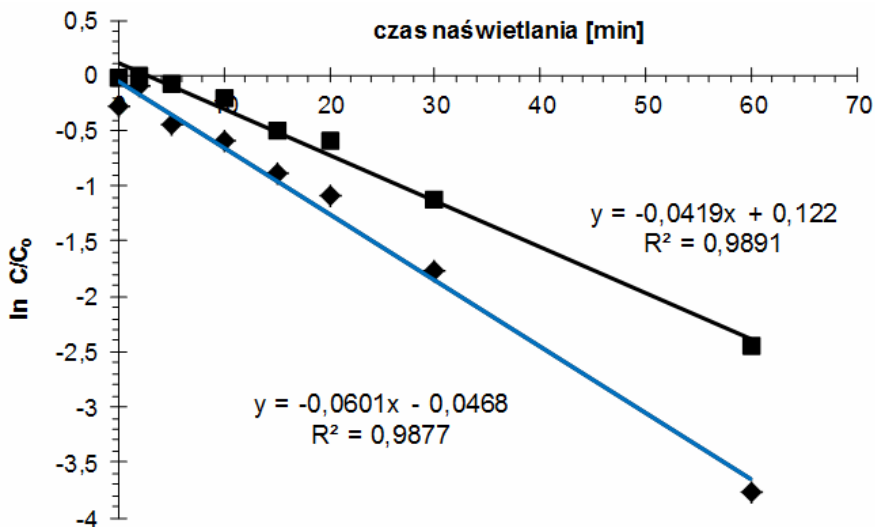
W trakcie badań wstępnych wyznaczono kinetykę degradacji BP-4 i PBSA, oddzielnie w procesach katalizowanych za pomocą TiO_2 P25 i soli Fe^{3+} (w postaci FeCl_3). Proces fotodegradacji przebiegał - zgodnie z przypuszczeniami - zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu. Jednocześnie, wyznaczono optymalne stężenie obu fotokatalizatorów. Stwierdzono, że w obecności TiO_2 P25 najwyższa szybkość degradacji obu substancji promieniochronnych zachodziła przy stężeniu fotokatalizatora wynoszącym $0,5 \text{ g dm}^{-3}$. Była ona jednakowa dla BP-4 i PBSA i wynosiła - przy pH 9,0 - $r_0 = 0,0055 \text{ mmol min}^{-1} \text{ dm}^{-3}$. Z kolei, przy pH 3,0 wartość r_0 była dla obu związków niższa i wynosiła dla BP-4 i PBSA odpowiednio 0,0038 i $0,016 \text{ mmol min}^{-1} \text{ dm}^{-3}$. W przypadku procesu prowadzonego w obecności wyłącznie soli Fe^{3+} optymalne warunki wymagały zastosowania pH = 3. Przy tej wartości pH w roztworach soli Fe^{3+} występuje wysokie stężenie akwakompleksu $\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^+$, charakteryzującego się najwyższą wydajnością kwantową [11]. Dla obu badanych substancji optymalne stężenie soli Fe^{3+} to $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$. Przy tym stężeniu szybkość początkowa fotodegradacji BP-4 i PBSA była największa i wynosiła, odpowiednio, $0,0039$ i $0,0028 \text{ mmol min}^{-1} \text{ dm}^{-3}$.

Dynamikę zmian stężeń BP-4 i PBSA podczas procesu fotokatalitycznego prowadzonego w obecności mieszaniny TiO_2 P25/ FeCl_3 przedstawiono na rysunku 1. Skład zastosowanego w tym eksperymencie układu fotokatalitycznego odpowiadał stężeniom TiO_2 P25 i FeCl_3 , wyznaczonym jako optymalne.



Rys. 1. Zmiany stężeń BP-4 (◆) i PBSA (■) w wyniku ich naświetlania promieniowaniem UV w obecności TiO_2 P25 ($0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i soli Fe^{3+} ($1,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) przy pH 3

Fig. 1. The changes of BP-4 (◆) and PBSA (■) concentration in samples after UV irradiation with TiO_2 P25 ($0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) and Fe^{3+} salt ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) at pH 3

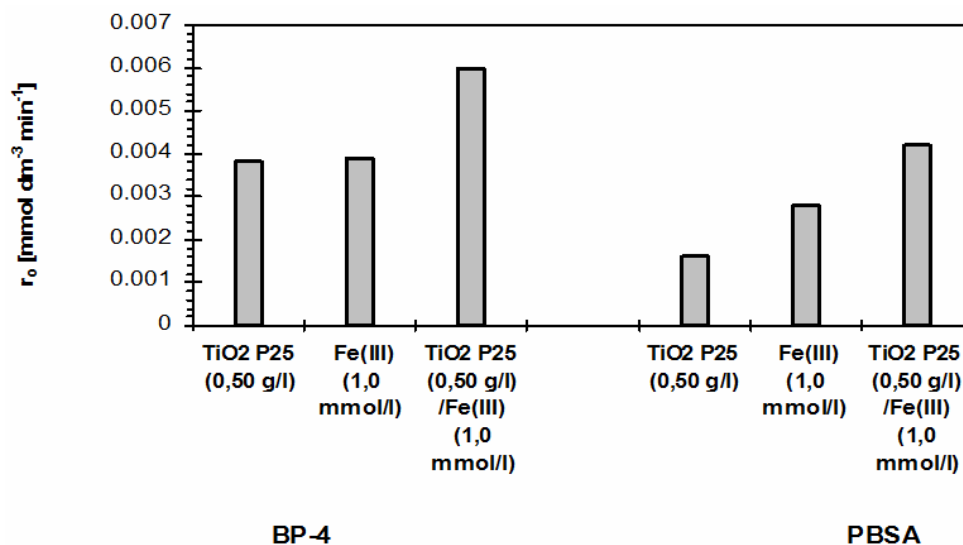


Rys. 2. Zależność pomiędzy $\ln C/C_0$ a czasem naświetlania dla BP-4 (◆) i PBSA (■). Próbkę naświetlano w obecności TiO_2 P25 ($0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i soli Fe^{3+} ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) przy pH 3

Fig. 2. The relationship between $\ln C/C_0$ and the irradiation time for BP-4 (◆) and PBSA (■). Samples were irradiated with TiO_2 P25 ($0.50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) and Fe^{3+} salt ($1.0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) at pH 3

Stwierdzono, że jeden z badanych związków, mianowicie BP-4, adsorbował się na powierzchni fotokatalizatora (dla $t = 0$ min, $C/C_0 < 1$). Proces ten przyczynił się do bardziej efektywnej degradacji BP-4 podczas naświetlania; po 60 min stopień rozkładu tego związku wynosił prawie 100%. Z kolei stopień rozkładu PBSA po 60 min naświetlania był niższy, ale również wysoki, rzędu 90%. Ponieważ dla obu badanych związków proces fotokatalityczny jest opisany równaniem kinetycznym I rzędu, wyznaczono dla nich również zależności $\ln C/C_0 = f(t)$. Ich przebieg przedstawiono na rysunku 2.

W celu określenia efektywności mieszaniny TiO_2 P25/ Fe^{3+} porównano ją z innymi badanymi układami fotokatalitycznymi, tzn. TiO_2 P25 i Fe^{3+} , przy pH 3,0. Na rysunku 3 przedstawiono porównanie szybkości fotodegradacji BP-4 i PBSA w obecności TiO_2 P25, soli Fe^{3+} oraz TiO_2 P25/ Fe^{3+} .



Rys. 3. Porównanie wartości r_0 fotodegradacji BP-4 i PBSA ($0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) w obecności różnych układów fotokatalitycznych przy pH 3

Fig. 3. The comparison of the r_0 values for photodegradation of BP-4 and PBSA ($0,1 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$) in the presence of various photocatalytic systems at pH 3

Stwierdzono, że przy pH 3 szybkość początkowa fotodegradacji BP-4 i PBSA była najwyższa w mieszaninie zawierającej TiO_2 P25 ($0,50 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) i soli Fe^{3+} ($1,0 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Dla BP-4 wartość r_0 była około 30% większa w porównaniu do omawianej wartości wyznaczonej podczas rozkładu BP-4 (przy pH 3,0) w obecności samego TiO_2 P25 oraz wyłącznie soli Fe^{3+} . Z kolei dla PBSA szybkość początkowa fotodegradacji była nawet 2,5 razy większa w porównaniu do wartości r_0 uzyskanej podczas rozkładu PBSA w suspensji TiO_2 P25, przy pH 3,0. Obserwowany dla mieszaniny TiO_2 P25/ Fe^{3+} efekt synergiczny jest prawdopodobnie wypadkową kilku czynników. Jony Fe^{3+} mogą adsorbować się na powierzchni TiO_2 , przy czym lepiej adsorbują się jony Fe^{3+} niż Fe^{2+} [12]. Elektrony, wygenerowane w paśmie przewodnictwa, mogą więc zredukować

Fe^{3+} , a powstałe Fe^{2+} będą szybko desorbowane z powierzchni fotokatalizatora. W rezultacie zmniejsza się możliwość reakcji odwrotnej, czyli utlenienia Fe^{2+} przez dziury (h^+), również wygenerowane w paśmie przewodnictwa TiO_2 . Tym samym h^+ będą uczestniczyć głównie w utlenieniu np. molekuł wody i - w efekcie - tworzeniu rodników HO^\bullet . Z drugiej strony, jony Fe^{3+} adsorbując się na powierzchni fotokatalizatora, modyfikują jego ładunek (zwiększa się ładunek dodatni) [13]. Tym samym możliwa jest większa adsorpcja badanych cząstek, mających ujemnie naładowane grupy sulfonowe i - w rezultacie - większą efektywność fotodegradacji.

Jednak z porównania maksymalnych szybkości fotodegradacji BP-4 i PBSA przebiegających w obecności suspensji TiO_2 P25, przy pH 9,0, a wynoszących 0,0055 (dla obu związków) z analogicznymi wartościami r_0 uzyskanymi dla mieszaniny TiO_2 P25/ Fe^{3+} przy pH 3,0 (rys. 3) wynika, że zastosowanie tej mieszaniny było korzystne jedynie w przypadku BP-4. Obserwowano wzrost efektywności rozkładu tego związku o około 10%. Dla drugiego ze związków obserwowano zmniejszenie szybkości rozkładu w omawianych warunkach.

Literatura

- [1] Rodil R, Moeder M, Altenburger R, Schmitt-Jansen M. *Anal and Bioanal Chem.* 2009;395:1513-24. DOI: 10.1007/s00216-009-3113-1.
- [2] Meinerling M, Daniels M. *Anal and Bioanal Chem.* 2006;386:1465-1473. DOI: 10.1007/s00216-006-0706-9.
- [3] Krause M, Klit A, Blomberg Jensen M, Søbørg T, Frederiksen H, Schlumpf M, i in. *Inter J of Androl.* 2012;35:424-36. DOI: 10.1111/j.1365-2605.2012.01280.x.
- [4] Kunz PY, Fent K. *Aquat Toxicol.* 2006;79:305-324. DOI:10.1016/j.aquatox.2006.06.016.
- [5] Felix T, Hall BJ, Brodbelt JS. *Analyt Chim Acta.* 1998;371:195-203. DOI:10.1016/S0003-2670(98)00293-1.
- [6] Balmer ME, Buser HR, Müller MD, Poiger T. *Environ Sci and Technol.* 2005;39:953-62. DOI: 10.1021/es040055r.
- [7] Rodil R, Moeder M. *Analyt Chim Acta.* 2008;612:152-159. DOI: 10.1016/j.aca.2008.02.030.
- [8] Carp O, Huisman CL, Reller A. *Progr in Solid State Chem.* 2004;32:33-177. DOI:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001.
- [9] Litter MI. *Applied Catalysis B: Environmental.* 1999;23: 89-114. DOI:10.1016/S0926-3373(99)00069-7.
- [10] Měšt'ánková H, Mailhot G, Jirkovský J, Krýsa J, Bolte M. *Appl Catal B: Environ.* 2005;57:257-265. DOI:10.1016/j.apcatb.2004.11.003.
- [11] Lee Ch, Yoon J. *Chemosphere.* 2004;57:1449-1458. DOI:10.1016/j.chemosphere.2004.07.052.
- [12] Ohno T, Haga D, Fujihara K, Kaizaki K, Matsumura M. *J of Phys Chem B.* 1997;101:6415-6419. DOI: 10.1021/jp971093i.
- [13] Mrowetz M, Selli E. *J of Photochem and Photobiol. A: Chemistry.* 2004;162:89-95. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00315-0.

EFFECT OF Fe^{3+} SALTS ON THE PHOTOCATALYTIC DECOMPOSITION OF SUNSCREENS IN THE AQUEOUS SUSPENSION OF TiO_2

Medical University of Silesia, Sosnowiec

Abstract: The subjects of this study were two sunscreens: 2-hydroxy-4-methoxy benzophenone-5-sulphonic acid (benzophenone 4, BP-4) and 2-phenylbenzimidazole-5-sulfonic acid (PBSA). In this paper the possibility of increasing the photocatalytic oxidation efficiency of these compounds after the addition of Fe^{3+} salts to TiO_2 P25 suspension was studied. Aqueous solutions containing the investigated compounds were irradiated with UVA radiation (λ_{max} 366 nm) in the presence of TiO_2 P25 or Fe^{3+} salt only and in a mixture of TiO_2 P25 with Fe^{3+} salt in all cases at pH ~ 3. In the samples taken during irradiation, the concentrations of undecomposed sunscreens were

determined using RP-HPLC method. Additionally, the dynamics of the concentration changes during the photodegradation process and its kinetics were determined. It was found that under experimental conditions, both sunscreens underwent the photocatalytic degradation and Fe^{3+} ions influenced the rate of this process. Their photodegradation efficiency in the presence of TiO_2 P25 with Fe^{3+} salt was higher than that obtained in the process carried out in the presence of TiO_2 P25 alone. Moreover, the process was in accordance with the first-order kinetics.

Keywords: photocatalysis, Fe^{3+} ions, TiO_2 P25, photodegradation, sunscreens

Agnieszka BARAN¹ i Jerzy WIECZOREK¹

OCENA ZAGROŻENIA ZWIĄZANEGO Z ZAWARTOŚCIĄ METALI CIĘŻKICH W GLEBACH NA TERENIE POWIATU OŁKUSKIEGO (WOJ. MAŁOPOLSKIE)

ASSESSMENT OF RISK ASSOCIATED WITH HEAVY METALS CONTENT IN SOIL IN THE COUNTY OŁKUSZ (SOUTHERN POLAND)

Abstrakt: Celem badań była ocena toksyczności i zawartości metali ciężkich (Zn, Pb i Cd) w glebach pochodzących z obszaru o dużym stopniu narażenia na antropopresję. Badania prowadzono na terenie Polski Południowej w północno-zachodniej części województwa małopolskiego. Średnia zawartość metali ciężkich w glebach wyniosła: 708,55 mg Zn; 128,88 mg Pb oraz 3,13 mg Cd · kg⁻¹ s.m. W porównaniu do tła geochemicznego średnia zawartość Zn była przekroczona blisko 18-krotnie, Cd 14-krotnie, Pb 7-krotnie. Inhibicja luminescencji *Vibrio fischeri* wahała się od -14 do 100%. 35% próbek badanych gleb charakteryzowało się procentowym efektem toksycznym powyżej 50%, co świadczy o dużej ich toksyczności.

Słowa kluczowe: gleby, metale ciężkie, Microtox

Wprowadzenie

Metale ciężkie stanowią zagrożenie dla bezpieczeństwa ekologicznego i zdrowotnego ludzi [1]. Zagrożenie to powstaje w wyniku emisji pierwiastków metalicznych z instalacji przemysłowych, zakładów energetycznych, szlaków komunikacyjnych oraz rolnictwa [2, 3]. Metale ciężkie akumulują się w glebie i następnie przedostają się do łańcucha troficznego, co z kolei prowadzi do zachwiania prawidłowego rozwoju wszystkich organizmów [4]. Zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi jest rzadko widoczne w krótkim okresie, natomiast charakteryzuje się niebezpiecznymi skutkami ekotoksykologicznymi, opóźnionymi w czasie [5]. Szczególnie właściwości absorbujące i buforujące gleb wpływają na silną ich akumulację. W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania wykorzystaniem metod ekotoksykologicznych w ocenie jakości gleby [6]. Jedną z metod oceny toksyczności środowiska używanych na świecie jest test Microtox, wykorzystujący bakterie bioluminescencyjne *Vibrio fischeri*. Test ten był z powodzeniem stosowany w ocenie toksyczności gleb, osadów dennych, kompostów [7-9].

Celem badań była ocena toksyczności i zawartości metali ciężkich (Zn, Pb i Cd) w glebach pochodzących z obszaru o dużym stopniu narażenia na antropopresję.

Materiał i metodyka

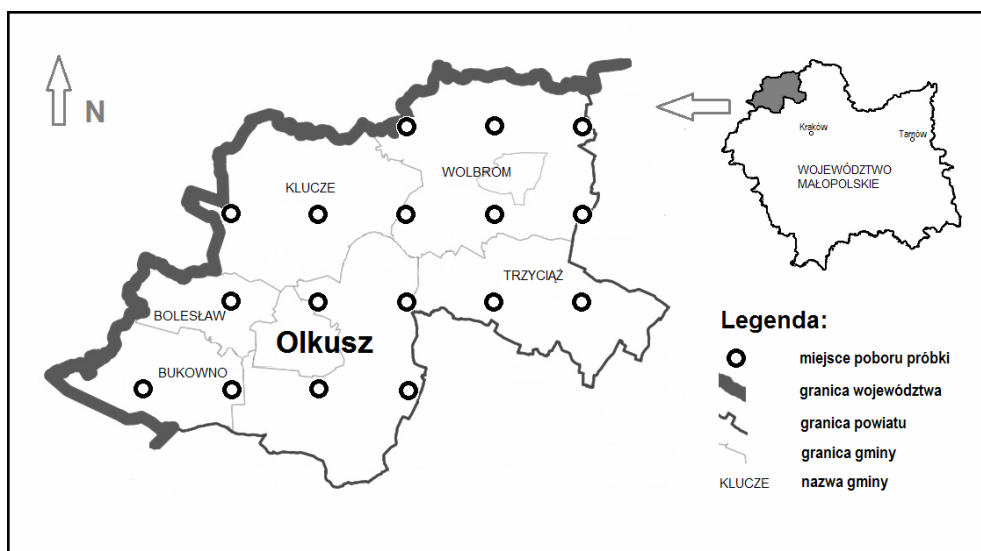
Badania prowadzono na terenie Polski Południowej w północno-zachodniej części województwa małopolskiego w powiecie olkuskim (rys. 1). Powiat ten zajmuje powierzchnię 618 km². Powiat olkuski graniczy z trzema powiatami, należącymi do województwa małopolskiego (chrzanowski, miechowski, krakowski ziemski), oraz z pięcioma powiatami, należącymi do województwa śląskiego (Będzinem, Jaworzniem,

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, tel./fax 12 662 43 41, email: Agnieszka.Baran@ur.krakow.pl, rwieczo@cyf-kr.edu.pl

Sosnowcem, Dąbrową Górniczą oraz Zawierciem). Gleby powiatu olkuskiego są silnie zróżnicowane pod względem przydatności rolniczej, ponadto często są zanieczyszczone metalami ciężkimi, co jest związane z przemysłem zlokalizowanym na tym obszarze.

Głównym źródłem zanieczyszczenia środowiska glebowego w powiecie olkuskim są duże zakłady przemysłowe, transport, energetyka oraz spalanie węgla w indywidualnych paleniskach. Ważnym źródłem degradacji gleb na obszarze powiatu jest działalność górniczo-hutnicza z wydobyciem i przeróbką rud cynku [10].

Punkty pobrania próbek wyznaczono metodą równych kwadratów o boku kwadratu równym 7,5 km przy wykorzystaniu urządzenia GPS (Garmin 62s, dokładność ± 2 m) (rys. 1). Łącznie wyznaczono 17 punktów, w których pobrano próbki glebowe z poziomu 0-10 cm przy użyciu próbnika do wierzchnich warstw gleby firmy Eijkelkamp.



Rys. 1. Punkty pobrania próbek glebowych

Fig. 1. Places of sampling

W celu określenia całkowitej zawartości metali ciężkich materiał glebowy roztwarzano metodą „na mokro” w systemie zamkniętym przy użyciu pieca mikrofalowego Multiwave 3000 firmy AntonPaar. Próbkę gleby rozcierano w moździerzu agatowym do rozmiarów ziaren $< 0,1$ mm, po czym ważono po 0,5 g do pojemników teflonowych. Tak przygotowany materiał glebowy zadawano 9 cm³ mieszaniny (1:3 v/v) stężonych kwasów HCl i HNO₃ (suprapure, MERCK). Odpowiednio zabezpieczone pojemniki umieszczano w piecu i prowadzono rozkład według następujących parametrów: moc maksymalna 1400 W, dochodzenie do mocy maks. 5 min, utrzymanie mocy maks. 15 min, wentylacja 5 min, chłodzenie 40 min. Roztworzony materiał przenoszono przy użyciu wody redestylowanej do kolb miarowych o objętości 25 cm³. W przygotowanych przesączach analizowano zawartości metali. Oznaczenia prowadzono na spektrofotometrze emisji

atomowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES) firmy Perkin-Elmer model Optima 7300 DV.

Ekotoksyczność próbek glebowych badano wobec bakterii *Vibrio fischeri* z zastosowaniem urządzenia M 500 Analyzer [11]. Wykonano test skringowy - 81,9% Screening Test. Ekstrakcję przygotowano z wykorzystaniem wody w proporcji do gleby 4:1 i wytrząsając mechanicznie przez 24 h [7]. Po tym czasie próbki wirowano przez 10 minut z prędkością 3500 obr · min⁻¹ i sączono. Cechą charakterystyczną bakterii *Vibrio* jest przeznaczanie znacznej części energii metabolicznej na luminescencję. Bakterie luminescencyjne wytwarzają światło w zakresie widzialnym jako efekt ich normalnych procesów metabolicznych. Jakakolwiek zmiana metabolizmu pod wpływem substancji toksycznej powoduje zmianę natężenia wytwarzanego światła. Zmiany te są wprost proporcjonalne do aktywności biologicznej danej substancji. Pomiar luminescencji dokonywano przed i po inkubacji zawiesiny bakteryjnej z badaną próbką (po 5 minutach). Wyniki toksyczności wyrażono jako procent reakcji testowej (PE %).

Do analizy uzyskanych wyników wykorzystano pakiet Statistica 10.

Wyniki i dyskusja

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono znaczne zróżnicowanie zawartości metali ciężkich w glebach z badanego obszaru (tab. 1). Obliczone współczynnika zmienności (*CV*) dla poszczególnych metali kształtowały się następująco: Zn 249%, Cd 126% oraz Pb 113%. Niskie wartości współczynnika zmienności poniżej 50% mogą świadczyć o naturalnej zawartości metali ciężkich w glebach, natomiast wartości *CV* powyżej 50% wskazują na antropogenne ich źródło. Według tego kryterium, zawartość metali w glebach jest generalnie związana z działalnością człowieka. Również toksyczny wpływ gleb na inhibicję luminescencji u *Vibrio fischeri* był znacznie zróżnicowany (*CV* = 71%). Średnia zawartość poszczególnych metali ciężkich w glebach wyniosła w kolejności malejącej: 708,55 mg Zn; 128,88 mg Pb oraz 3,13 mg Cd · kg⁻¹ s.m. (tab. 1). W porównaniu do tła geochemicznego średnia zawartość Zn była przekroczona blisko 18-krotnie, Cd 14-krotnie, Pb 7-krotnie. Oceniając zawartość metali w glebach na podstawie wartości granicznej dla gleb podanych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby i ziemi z dnia 9 września 2002 r. [12], stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej zawartość cynku i ołowiu w 3 pobranych próbkach glebowych.

Inhibicja luminescencji *Vibrio fischeri* wyniosła od -14 do 100% (tab. 1). Za toksyczne uznaje się próbki, których procentowy efekt toksyczny mieści się w granicach 50% ≤ PE < 100% [13, 14]. 35% próbek badanych gleb charakteryzowało się procentowym efektem toksycznym powyżej 50%, co świadczy o ostrym ich zagrożeniu i dużej toksyczności.

W badaniach stwierdzono występowanie podwyższonych, a niekiedy wysokich zawartości metali ciężkich w glebach. Oprócz wymienionych wcześniej czynników antropogennych należy zwrócić uwagę na to, że część gleb na terenie północno-zachodniej Małopolski naturalnie charakteryzuje się dużą zawartością metali ciężkich, ponieważ wytworzone zostały ze skał macierzystych zawierających znaczne ilości metali. W Polsce gleby w rejonach wydobywania i hutnictwa rud Zn-Pb cechują się bardzo

dużymi zawartościami Zn, Pb i Cd. Ściółka i powierzchniowa warstwa gleb leśnych w rejonie eksploatacji i hutnictwa rud Zn-Pb często zawierają ponad 10 000 mg Zn, do 5 000 mg Pb oraz do 100 mg Cd · kg⁻¹ s.m. [15].

Tabela 1
Zawartość metali ciężkich w glebach oraz toksyczność gleb wobec *Vibrio fischeri*

Table 1
Content of heavy metals in soils and soil toxicity for *Vibrio fischeri*

Parametr Parameter	Zn	Cd	Pb	<i>Vibrio fischeri</i>
	[mg · kg ⁻¹ s.m.]			Inhibicja luminescencji PE % Luminescence inhibition
Min.	57,99	0,59	16,18	-14
Max	7221,79	16,89	586,41	100
Średnia/Mean	708,55	3,13	128,88	41
Mediana/Median	153,11	1,82	78,94	45
SD*	1762,64	3,94	145,58	29
Tło geochemiczne**/ Background level	40	0,22	18	-
Rozporządzenie***/Norm	300	4	100	-

* odchylenie standardowe/standard deviation, ** [16], *** [12]

Podsumowując, zawartość metali ciężkich w glebach może stanowić potencjalne źródło zagrożenia dla roślin oraz dla wód podziemnych. W konsekwencji metale mogą być włączane do łańcucha pokarmowego i stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka. Dlatego problem ten wymaga stałej kontroli i monitorowania. W przypadku gleb monitoring ich jest prowadzony w Polsce przede wszystkim na podstawie zawartości granicznej podanej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 9 września 2002 r. [12]. W celu oceny stopnia zanieczyszczenia gleb istotne jest przeprowadzenie obok analiz chemicznych również oceny biologicznej jakości gleb z zastosowaniem testów ekotoksykologicznych jako biosensorów zmian w ekosystemach glebowych. Dzięki swojej specyfice badania ekotoksykologiczne stanowią dobre uzupełnienie badań chemicznych w procedurach oceny jakości gleb oraz w procesie właściwego ich zarządzania [17].

Wnioski

1. Średnia zawartość metali w glebach na badanym terenie, w porównaniu do tła geochemicznego, była przekroczona blisko 18-krotnie dla Zn, 14-krotnie dla Cd i 7-krotnie dla Pb, świadczy to o istotnym wpływie czynników antropogennych na ich zawartość.
2. Oceniając toksyczność badanych gleb, stwierdzono, że 35% próbek glebowych charakteryzowało się procentowym efektem toksycznym powyżej 50%, co świadczy o dużym ich zagrożeniu i dużej toksyczności.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2011-2013. Grant nr N N305 107640 „Wykorzystanie biotestów jako wskaźników zanieczyszczenia gleb na terenie województwa małopolskiego”.

Literatura

- [1] Wei B, Yang L. *Microchem J.* 2010;94:99-107. DOI: 10.1016/j.microc.2009.09.01.
- [2] Nicholson FA, Smith SR, Alloway BJ, Carlton-Smith C, Chambers B. *J Sci Total Environ.* 2003;311:205-219. DOI :10.1016/S0048-9697(03)00132-3.
- [3] Grzebisz W, Cieśla L, Komisarek J, Potarzycki J. *Pol J Environ Stud.* 2002;11(5):493-499.
- [4] Luo Ch, Yang R, Wang Y, Li Y, Zhang G, Li X. *Sci Total Environ.* 2012;431:26-32. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.05.027.
- [5] Garcia-Lorenzo ML, Martinez-Sanchez MJ, Perez-Sirvent C, Molina J. *Ecotoxicology.* 2009;18:1077-1086. DOI 10.1007/s10646-009-0362-x.
- [6] Płaza G, Nałecz-Jawecki G, Ulfing K, Brigmon R. *Chemosphere.* 2005;59:289-296. Doi:10.1016/j.chemosphere.2004.11.049.
- [7] Loureiro S, Santos C, Pinto G, Costa A, Monteiro M, Nogueira AJA, Soares AMVM. *Arch Environ Con Tox.* 2006;50:182-190. DOI: 10.1007/s00244-004-0261-3.
- [8] Kopeć M, Gondek K, Baran A. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2013;89:137-142. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2012.11.021.
- [9] Mamindy-Pajany Y, Libralato G, Roméo M, Hurel C, Losso C, Ghirardini AV, i in. *Water Res.* 2011;44:1986-1994.
- [10] Cabała J, Żogała B, Dubiel R. *Pol J Environ Stud.* 2008;17(5):693-700.
- [11] *Microtox Manual Toxicity Testing Handbook* 1992. Carlsbad, CA, USA.
- [12] Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby i ziemi z dnia 9 września 2002 r. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [13] Persoone G, Marsalek B, Blinova I, Törökne A, Zarina D, Manusadzianas L, i in. *Environ Toxicol.* 2003;18(6):395-402. DOI: 10.1002/tox.10141.
- [14] Mankiewicz-Boczek J, Nałecz-Jawecki G, Drobniwska A, Kaza M, Sumorok B, Izydorczyk K, i in. *Ecotoxicol Environ Saf.* 2008;71:830-836. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2008.02.023.
- [15] Cabała J, Teper L. *Water Air Soil Pollut.* 2007;178(1-4):351-362. DOI: 10.1007/s11270-006-9203-1.
- [16] Kabata-Pendias A, Pendias H. *Trace Elements in Soils and Plants.* 3rd ed. Boca Raton, FL.: CRC Press; 2001.
- [17] Płaza G, Nałecz-Jawecki G, Pinakong O, Ulmer P, Margesin R. *Environ Monit Assess.* 2010;163:477-488. DOI: 10.1007/s10661-009-0851-7.

ASSESSMENT OF RISK ASSOCIATED WITH HEAVY METALS CONTENT IN SOIL IN THE COUNTY OLKUSZ (SOUTHERN POLAND)

Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Agriculture in Krakow, Kraków

Abstract: Aim of this study was to evaluate the toxicity and content of heavy metals (Zn, Pb and Cd) in soils from the area with a high degree of exposure to human pressure. The study was conducted in the southern Polish in the northwestern district of Malopolska. The average content of heavy metals in soils were: 708.55 mg Zn, 128.88 mg of Pb and Cd 3.13 mg · kg⁻¹ d.m. Compared to background geochemical standard was exceeded Zn content close to 18-fold, Cd, 14-fold, and Pb 7-fold. Inhibition luminescence of *Vibrio fischeri* ranged from -14 to 100%. 35% of the samples of the soils characterized by a percentage of the toxic effect of over 50%, which indicates the high toxicity.

Keywords: soils, heavy metals, Microtox

Łukasz BAŃK¹, Jarosław GÓRSKI¹, Anna RABAJCZYK² i Mirosław SZWED²

ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH ZBIORNIKA SUCHEDNIÓW

CONTENT OF HEAVY METAL COMPOUNDS IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE SUCHEDNIÓW WATER RESERVOIR

Abstrakt: Zbiorniki wodne ulegają zamuleniu z różną intensywnością. W obrębie ich czas akumulowany jest materiał allochtoniczny (powstały poza obszarem sedymentacji), jak również autochtoniczny (utworzony w miejscu sedymentacji). W związku z powyższym po pewnym czasie wymagają one odmulenia. Powstaje wówczas problem zagospodarowania osadów wydobytych z dna zbiornika. Możliwość i sposób wykorzystania osadów dennych zależy od ich cech chemicznych, a zwłaszcza od zawartości metali ciężkich. Właściwości chemiczne osadów zależą w dużej mierze od charakteru zlewni zbiornika, stopnia jej zurbanizowania, a także warunków klimatycznych. W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Suchedniów. Akwen ten charakteryzuje się niewielką głębokością średnią, wynoszącą 1,05 m oraz średnim rocznym przepływem w profilu zapory równym $0,63 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Na obszarze zlewni dominują lasy - 45% powierzchni zlewni, pola orne - 18%, a udział terenów zabudowanych nie przekracza 5%. W latach 2009-2011, na skutek składowania w pobliżu lokalnych cieków mas ziemnych, powstałych podczas budowy trasy ekspresowej S-7, doszło do jego intensywnego zamulenia, a ilość odłożonego materiału oszacowano na około 7,8 tys. m^3 . Do badań pobrano 9 próbek osadów, w których oznaczono zawartość następujących metali ciężkich: Pb, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn. Osad pobrano w stanie quasi-nienaruszonym, do przezroczystych cylindrów, za pomocą próbopobieraka „Eijkelkamp”, co umożliwiło wykonanie analiz w warstewkach osadu o wysokości 20 cm. W celu oceny stanu zanieczyszczeń osadów metalami ciężkimi obliczono indeks geoakumulacji, współczynnik oraz stopień ich zanieczyszczenia. Określono także (na podstawie tabel dopuszczalnego, chemicznego zanieczyszczenia gleb) możliwość rolniczego wykorzystania osadów po ich wydobyciu z misy zbiornika.

Słowa kluczowe: zbiornik, zlewnia, osady denne, metale ciężkie

Wprowadzenie

W zbiornikach wodnych akumulowany jest materiał mineralny, organiczny oraz zanieczyszczenia chemiczne transportowane wraz z wodą. O ilości rumowiska dostarczanego i trwale zatrzymywanego w zbiorniku oraz ilości i rodzaju zanieczyszczeń decyduje wiele czynników, do których możemy zaliczyć m.in.: reżim hydrologiczny zlewni, procesy erozyjne, rodzaj gleb, zagospodarowanie i użytkowanie powierzchni terenu zlewni, działalność człowieka. Metale ciężkie dopływające wraz z wodami rzeczniczymi gromadzą się głównie w osadach dennych w wyniku procesów sedymentacji i sorpcji [1]. Mogą one przedostawać się do środowiska wodnego wraz ze ściekami przemysłowymi, komunalnymi, a także opadowymi - jako spływy z pól, łąk (domieszki nawozów sztucznych, środków ochrony roślin), infrastruktury komunikacyjnej czy jako produkty emisji pyłów do atmosfery [2, 3]. W ściekach opadowych w największym stężeniu występują cynk i ołów, nieco mniejszym - miedź i chrom oraz śladowe ilości kadmu, niklu. Głównym źródłem skażenia metalami ciężkimi są ciągi komunikacyjne [4-7].

¹ Wydział Inżynierii Środowiska, Geomatyki i Energetyki, Politechnika Świętokrzyska, al. 1000-lecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 43 74, email: l.bak@tu.kielce.pl

² Wydział Matematyczno-Przyrodniczy, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Świętokrzyska 15, 25-406 Kielce, tel. 41 349 64 35, email: chromium@ujk.kielce.pl

Niekontrolowane wprowadzanie metali do środowiska wodnego jest szczególnie niebezpieczne, biorąc pod uwagę ich trwałość (nie ulegają biodegradacji) oraz zdolność do kumulowania w osadach, organizmach żywych (rośliny, zwierzęta), nawet gdy są dostarczane w niewielkich ilościach i okresowo [8]. Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych są szczególnie ważne w przypadku niewielkich zbiorników wodnych, które najczęściej nie są objęte badaniami monitoringowymi w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska, a tempo ich zamulania jest na tyle duże, że powstaje problem zagospodarowania usuniętych namulów.

Do źródeł zanieczyszczeń antropogenicznych badanego zbiornika w Suchedniowie możemy zaliczyć głównie ścieki bytowo-gospodarcze, odprowadzane z terenów nieskanalizowanych, oraz spływy rolnicze. W latach 2009-2011 w zlewni Kamionki prowadzone były prace związane z budową drogi ekspresowej S7. W trakcie jej realizacji obserwowano znaczący wzrost objętości namulów deponowanych w czaszy zbiornika (łącznie 7828 m³) oraz pogorszenie jakości wody (duża zawartość zawiesiny mineralnej) [9]. Celem badań jest ustalenie zawartości metali ciężkich w osadach dennych oraz próba określenia przestrzennego ich rozkładu w czaszy zbiornika Suchedniów.

Materiał i metody

Opis obiektu

Zbiornik Suchedniów położony jest w gminie Suchedniów w powiecie skarżyskim w woj. świętokrzyskim. Utworzony został w latach 1965-1974 w wyniku przegrodzenia zaporą ziemną rzeki Kamionka (prawobrzeżny dopływ Kamiennej) w km 7+754. Od początku eksploatacji nie był odmulany. Miąższość osadów zdeponowanych w zbiorniku waha się od 0,15 m (w okolicach urządzeń upustowych zbiornika) do 1,2 m w części górnej zbiornika. Akwen charakteryzuje się niewielką głębokością średnią, wynoszącą 1,05 m, oraz średnim rocznym przepływem w profilu zapory równym 0,63 m³·s⁻¹. Przy normalnym poziomie piętrzenia NPP = 258,0 m n.p.m. powierzchnia lustra wody wynosi 21,40 ha przy pojemności 226 tys. m³ [10].

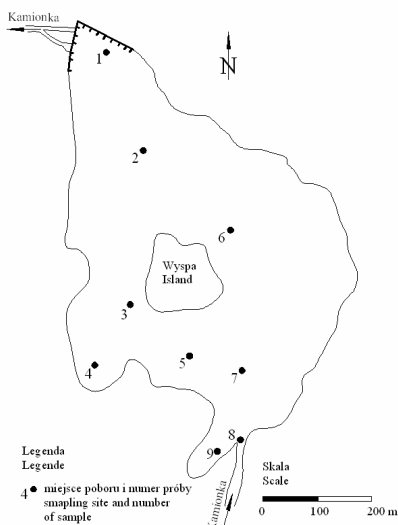
Powierzchnia zlewni Kamionki zamknięta zaporą w Suchedniowie wynosi 83 km². Na obszarze zlewni dominują: lasy - 45% i pola orne - 18% powierzchni całkowitej. Mimo że udział terenów zabudowanych jest niewielki i nie przekracza 5%, to przy bardzo małym stopniu ich skanalizowania stanowią one potencjalne źródło zanieczyszczeń rzeki Kamionki ściekami bytowo-gospodarczymi. Gleby w obrębie zlewni zaliczane są do mało żyznych i reprezentowane są przez: gleby brunatne z glin zwałowych lekkich i średnich, gleby bielcowe z piasków i żwirów luźnych, słabo gliniastych i gliniastych, z utworów pyłowych wodnego pochodzenia [10]. Średnia roczna suma opadów w zlewni wynosi 750 mm [11].

Metodyka badań

Próbki osadów dennych zbiornika Suchedniów pobrano w czerwcu 2012 r. w trzydziestym ósmym roku jego eksploatacji. Pobierano je z łodzi, do przezroczystych cylindrów, przy użyciu próbopobieraka „Ejkelkamp”. Pozwala on na pobranie namulów w stanie quasi-nienaruszonym. Do analizy pobrano osady z przyzaporowej części zbiornika (próbka nr 1), wzdłuż głównego nurtu przebiegającego po prawej stronie wyspy (próbki nr

2, 6, 7), z dopływu (próbka nr 8) oraz z płd. - zach. części czaszy (próbki nr 3-5, 9), w której znajduje się przystań dla sprzętu pływającego oraz kąpielisko. Lokalizację miejsc, w których dokonano pobrania osadów, przedstawiono na rysunku 1.

Po przewiezieniu cylindrów do laboratorium pobrany materiał dzielony był na warstewki o miąższości 20 cm, z których pobierano jednakowe objętości osadów w celu ich uśrednienia. W każdej uśrednionej próbce osadów oznaczono całkowitą zawartość wybranych metali ciężkich (Pb, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn).



Rys. 1. Rozmieszczenie miejsc pobrania próbek osadów dennych

Fig. 1. Location of sites of bottom sediment sample collection

Tak przygotowane próbki suszono do stałej masy w temperaturze 60°C, a następnie ucierano w automatycznym młynku do frakcji poniżej 0,063 mm i poddawano procesowi mineralizacji całkowitej. Zawartość pierwiastków śladowych, w zależności od poziomu stężeń oraz otrzymanej matrycy, oznaczano technikami AAS z wykorzystaniem spektrometru AAS - SavantAA Sigma oraz spektrometru AAS - SavantAA Zeeman.

Do oceny stanu zanieczyszczenia osadów dennych metalami ciężkimi zastosowano, zgodnie z przyjętą metodą geochemiczną [12], następujące wskaźniki: indeks geoakumulacyjny (I_{geo}), współczynnik zanieczyszczenia (C_{deg}^j) oraz stopień zanieczyszczenia (C_{deg}).

Indeks geoakumulacji (I_{geo}) pozwala dokonać oceny zanieczyszczenia przez porównanie ilości metali ciężkich w glebach/osadach dennych z ilościami tzw. przedindustrialnymi [13]:

$$I_{geo} = \log_{10} \left(\frac{C_n}{1,5B_n} \right) \quad (1)$$

gdzie: C_n - zawartość danego metalu w glebie lub osadzie dennym, B_n - tło geochemiczne, 1,5 - naturalne wahania w zawartości danego metalu w środowisku, z małym wpływem antropogennym. Przyjęto następujące zawartości pierwiastków śladowych w osadach jak tło geochemiczne: ołów $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, chrom $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, kadm $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, miedź $7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, nikiel $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, cynk $73 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Stan zanieczyszczenia osadów dennych natomiast został oceniony za pomocą takich parametrów, jak: współczynnik zanieczyszczenia (C_f^i) oraz stopień zanieczyszczenia (C_{deg}) [14], które obliczono, korzystając z zależności:

$$C_f^i = \frac{C_{0-1}^i}{B_n} \quad (2)$$

gdzie C_{0-1}^i - zawartość metalu w osadzie dennym.

Suma poszczególnych współczynników C_f^i wyraża stopień zanieczyszczenia (C_{deg}) miejsca/obszaru. Określono także (na podstawie tabel dopuszczalnego, chemicznego zanieczyszczenia gleb) możliwość rolniczego wykorzystania osadów po ich wydobyciu z misy zbiornika.

Ponieważ wszystkie serie wyników zawartości badanych metali w osadach nie miały rozkładu normalnego, ocenę siły związków statystycznych między badanymi zmiennymi (uśrednione wartości wskaźników zanieczyszczeń) wykonano na podstawie korelacji rang Spearmana.

Wyniki badań

Wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w uśrednionych próbkach osadów dennych pobranych ze zbiornika Suchedniów zestawiono w tabeli 1.

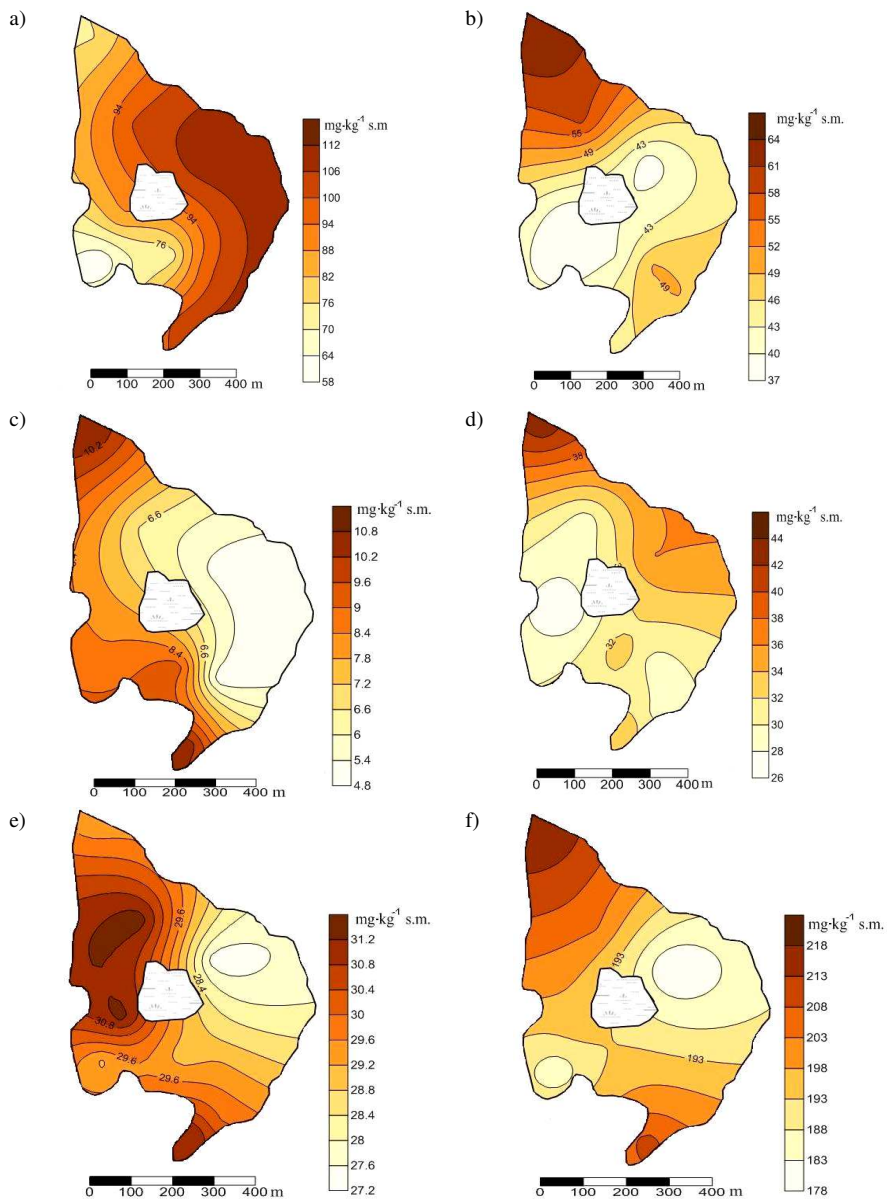
Tabela 1
Zawartość metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Suchedniów pobranych w czerwcu 2012 r.

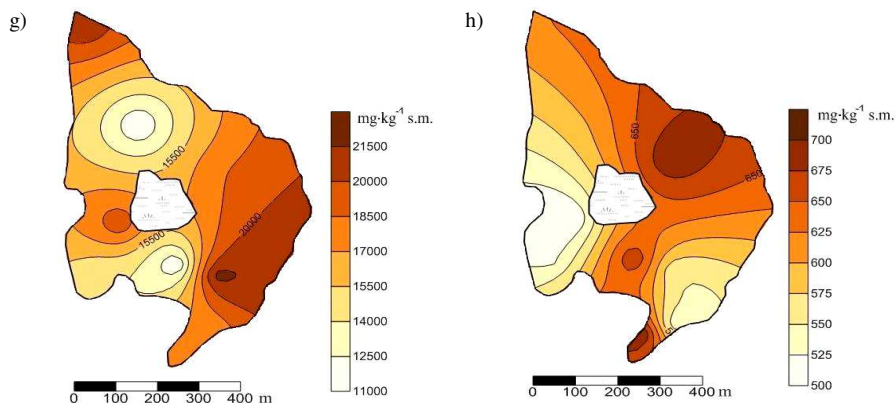
Table 1
Heavy metal content in Suchedniów reservoir bottom sediments collected in June 2012

Nr	Pb	Cr	Cd	Cu	Mn	Ni	Zn	Fe
	[mg · kg ⁻¹ s.m.]							
1	75,68	63,92	10,75	42,97	621,80	29,38	216,94	20 835
2	101,23	58,39	6,47	28,95	606,30	31,41	203,35	10 911
3	86,92	37,36	8,24	26,39	499,76	31,38	196,38	19 827
4	59,39	39,01	8,41	29,03	522,96	29,11	184,35	14 298
5	72,22	40,02	9,28	33,25	674,23	29,01	195,29	11 004
6	110,02	38,41	5,24	36,07	696,34	27,34	177,49	18 005
7	96,23	49,35	5,02	29,11	557,27	29,34	196,35	21 948
8	105,49	48,02	8,14	29,57	535,91	30,06	204,42	17 324
9	104,24	45,11	10,47	32,95	698,45	31,21	209,56	17 907

Analiza ilości metali ciężkich w uśrednionych próbkach wykazała, że najmniejszą zmienność uzyskanych wyników odnotowano w przypadku niklu. Zawartość tego pierwiastka w osadach nie przekraczała $32,00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. W przypadku chromu i miedzi wahała się w przedziale $26,39\text{-}63,92 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Zawartość ołowiu zawierała się w granicach $59,38\text{-}110,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a cynku i manganu $177,49\text{-}698,45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Największą zmienność analizowanych metali zaobserwowano w przypadku kadmu i żelaza. Wartości tych pierwiastków wahały się w szerokim zakresie - od 5,02 do 10,75 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dla kadmu i 10911-21948 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w przypadku żelaza.





Rys. 2. Rozkład przestrzenny zawartości metali ciężkich w uśrednionych próbkach osadów dennych zbiornika Suchedniów: a) Pb, b) Cr, c) Cd, d) Cu, e) Ni, f) Zn, g) Fe, h) Mn

Fig. 2. Spatial distribution of heavy metal content in averaged samples of Suchedniów reservoir bottom sediments: a) Pb, b) Cr, c) Cd, d) Cu, e) Ni, f) Zn, g) Fe, h) Mn

Osady dennie zbiornika Suchedniów charakteryzuje duże zróżnicowanie przestrzenne zawartości badanych metali (rys. 2). Największe ilości chromu, cynku, miedzi i kadmu zaobserwowano w próbce nr 1, pobranej w pobliżu zapory czołowej zbiornika. W przypadku żelaza w próbkach nr 1 i 7 (część dolna i górna zbiornika), niklu w próbce nr 3, a manganu i ołowiu w próbce nr 6 (środkowa część zbiornika). Najniższe wartości chromu, manganu i miedzi występowały w próbce nr 3, cynku i niklu w próbce nr 6, ołowiu na stanowisku nr 4, a kadmu i żelaza odpowiednio w próbkach nr 7 i 2.

Zawartość metali ciężkich w osadach zbiornika Suchedniów jest kilkakrotnie większa niż podawana przez Tarnawskiego i Michalca [15] dla zbiorników wodnych Małopolski i Podkarpacia oraz zbiornika Brzózki [16], a porównywalne z wynikami badań wykonanymi dla zbiorników Dzierżno Małe [17] i Goczałkowice [18]. Taki stan może świadczyć o występowaniu w zlewni dodatkowych źródeł zanieczyszczeń o podwyższonej zawartości metali ciężkich. Mogą to być ścieki komunalne wprowadzane do rzeki Kamionka, jak również ścieki deszczowe pochodzące z odwodnienia ulic miasta Suchedniów. Podczas przeprowadzonej wizji terenowej autorzy ujawnili kilka miejsc nielegalnego wprowadzania ścieków komunalnych do rzeki Kamionka powyżej zbiornika, jednakże nie udało się pobrać próbek do analizy pod kątem zawartości metali ciężkich.

W przypadku wszystkich metali z wyjątkiem par cynk-nikiel oraz mangan-miedź nie stwierdzono występowania silnego lub bardzo silnego związku statystycznie istotnego na poziomie $p = 0,05$ między wynikami w poszczególnych punktach. Dla par metali Zn-Ni oraz Mn-Cu odnotowano wysoką korelację ($r = 0,68-0,73$) statystycznie istotną na poziomie $p = 0,05$. Indeks geoakumulacji w przypadku wszystkich badanych metali, z wyjątkiem kadmu, zawierał się w przedziale 0-1, co wskazuje na nieznaczne zanieczyszczenie osadów dennych tymi metalami. W przypadku kadmu, dla próbek nr 1, 3, 4, 5, 8, 9, indeks ten przekracza wartość 1. Świadczy to o umiarkowanym zanieczyszczeniu osadów tym pierwiastkiem.

Współczynnik zanieczyszczenia pozwala na zakwalifikowanie osadów do odpowiedniej grupy w zależności od krotności przekroczenia tła geochemicznego. Zgodnie z kryterium opracowanym przez Håkansona [14], analizowane namuły charakteryzują się niskim współczynnikiem zanieczyszczeń dla Cr, Ni, Zn, umiarkowanym dla Pb, Cu oraz znacznym, a w przypadku próbki nr 1 bardzo dużym - dla Cd. Stopień zanieczyszczenia waha się w granicach 6-12, co według klasyfikacji Håkansona [14] świadczy o umiarkowanym stopniu zanieczyszczenia osadów metalami ciężkimi.

Zgodnie z klasyfikacją osadów wodnych opracowaną przez PIG [19], osady denne zbiornika Suchedniów zakwalifikowano do klasy II (osady miernie zanieczyszczone) ze względu na zawartość Cr, Cu, Ni, Zn, do klasy III (osady zanieczyszczone) ze względu na ilość Pb oraz do klasy IV (osady silnie zanieczyszczone) ze względu na zawartość Cd.

Odnosząc jakość osadów dennych zbiornika Suchedniów do wymogów Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. [20], można stwierdzić, że w próbkach nr 1, 3, 4, 5, 8, 9 została przekroczona graniczna zawartość kadmu, w związku z czym osad ten należy traktować jako zanieczyszczony. Z kolei, rozpatrując wymagania Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. [21], można wnioskować, że osady te w zależności od zawartości badanych metali ciężkich odpowiadają standardom jakości gleb grupy A lub B, co pozwala stosować je na gruntach użytkowanych rolniczo, gruntach leśnych oraz nieużytkach, nie stwarzając zagrożenia dla środowiska glebowego.

Wnioski

1. Osady zbiornika Suchedniów zanieczyszczone są metalami ciężkimi, a ich zawartość wykazuje silne zróżnicowanie przestrzenne. W osadach pobranych w pobliżu zapory czołowej zbiornika największe wartości występowały w przypadku: Cr, Zn, Cu, Cd i Fe, natomiast w górnych partiach akwenu dla: Pb, Cd, Ni, Fe.
2. Ocena stanu zanieczyszczenia osadów dennych przy użyciu indeksu geoakumulacji, współczynnika zanieczyszczenia, stopnia zanieczyszczenia, klasyfikacji opracowanej przez PIG oraz RMS wykazała, że są one różnie zanieczyszczone ze względu na zawartość oznaczonych pierwiastków śladowych. Osady denne, w zależności od przyjętego kryterium, można zakwalifikować do grupy osadów zanieczyszczonych w stopniu od umiarkowanego do silnie zanieczyszczonego. Porównując zawartość badanych metali z przyjętym tłem geochemicznym, można zauważyć, że w przypadku Cr, Cu, Ni, Zn nie jest ono przekroczone, jedynie dla Pb i Cd zaobserwowano jego przekroczenie. Udział tych dwóch pierwiastków w ogólnym zanieczyszczeniu osadów dennych jest największy.
3. Wyłącznie w przypadku par metali Zn-Ni oraz Mn-Cu stwierdzono występowanie silnego lub bardzo silnego korelacji istotnej statystycznie na poziomie $p = 0,05$.

Podziękowania

Badania zostały zrealizowane w ramach grantu NCN, umowa nr 2990/B/P01/2011/40.

Literatura

- [1] Yousef YA, Lin L, Lindeman W, Hvitved-Jacobsen T, Science Total Environ. 1994;146-147:485-491. DOI: 10.1016/0048-9697(94)90273-9.

- [2] Kajak Z. Hydrobiologia-limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. Warszawa: Wyd. Nauk. PWN; 2001.
- [3] Wardas M, Budek L. Rybicka EH. Appl Geochem. 1996;11(1-2):197-202. DOI: 10.1016/0883-2927(95)00087-9.
- [4] Królikowski A, Garbarczyk K, Gwoździej-Mazur J, Butarewicz A. Osady powstające w obiektach kanalizacji deszczowej. Monografia 35. Lublin: PAN; 2005.
- [5] Kozłowska J, Petraitis E, Šerevičienė V. Proc ECOpole'12. 2012;6(1):99-103. DOI: 10.2429/proc.2012.6(1)013.
- [6] Rossa L, Sikorski M. Ochr Środow. 2006;2:47-52.
- [7] Bąk Ł, Górski J, Górski K, Szela B. Ochr Środow. 2012;34(2):49-52.
- [8] Tekin-Özan S. Environ Monit Assess. 2008;145:295-302. DOI: 10.1007/s10661-007-0038-z.
- [9] Bąk Ł, Górski J, Szela B. Acta Scientiarum Polonorum. Formatio Circumictus. 2012;11(1):23-36.
- [10] Bąk Ł, Dąbkowski SL, Górski J. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie. 2011;11(4):19-30.
- [11] Atlas Hydrologiczny Polski. T. 1. Red. Stachý J. Warszawa: Wyd. Geologiczne; 1987.
- [12] Diatta JB, Grzebisz W, Apolinarska K. EJPAU. Environ Develop. 2003;6(2):1-9.
- [13] Müller G. Umschau. 1979;79:778-783.
- [14] Håkanson L. Water Res. 1980;14:975-1001.
- [15] Tarnawski M, Michalec B. Badania wybranych metali ciężkich w osadach dennych zbiorników wodnych Małopolski i Podkarpacia. Meteorologia, Hydrologia, Ochrona Środowiska - kierunki badań i problemy. Seria Monografie. Warszawa: IMGW; 2008: 392-397.
- [16] Wiatkowski M, Ciesielczuk T, Kusza G. Ecol Chem Eng. 2008;15(12):1369-1376.
- [17] Kostecki M, Domurad A, Kowalski E, Kozłowski J. Arch Ochr Środow. 1998;24(2):73-81.
- [18] Bojakowska I, Gliwicz T, Sokołowska G. Wyniki monitoringu geochemicznego osadów wodnych w Polsce w latach 1998 i 1999. Warszawa: Bibl Monit Środ IOŚ; 2000.
- [19] Bojakowska I. Przegl Geolog. 2001;49:213-218.
- [20] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU Nr 165, poz. 1359.
- [21] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony. DzU 2002, Nr 55, poz. 498.

CONTENT OF HEAVY METAL COMPOUNDS IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE SUCHEDNIÓW WATER RESERVOIR

¹ Faculty of Environmental Engineering, Geomatics and Power Engineering, Kielce University of Technology

² Faculty of Mathematics and Science, The Jan Kochanowski University in Kielce

Abstract: Water reservoirs become silted at various intensity levels. Within the reservoir bowls, both allochthonic (built up outside the sedimentation area) and autochthonic (built up at the sedimentation area) matter is accumulated. As a result, reservoirs need desilting after a while. Then a problem arises how to manage the sludge removed from the reservoir bottom. The chemical properties of the bottom sludge, and particularly the content of heavy metals, decide whether it will be possible to use the sludge and in what way. The chemical properties of the bottom sludge depend, to a far extent, on the character of the reservoir basin, the level of its urbanisation, and also on the climatic conditions. The paper presents the results of investigations into the content of heavy metals in the bottom sediments in the Suchedniów water reservoir. This water body is characterised by small mean depth of 1.05 m and mean annual flow across the dam profile of 0.63 m³·s⁻¹. Forests dominate in of the reservoir basin covering 45% of its area, arable land constitutes 18%, and the percentage of built-up area does not exceed 5%. In recent years (2009-2011), the water reservoir has become much silted because of storing large soil masses near the local watercourses during the construction of S-7 expressway. The amount of stored soil is estimated at 7.8 thousand m³. For investigations, nine bottom sediments samples were collected, in which the content of the following heavy metals: Pb, Cr, Cd, Cu, Ni, Zn, Fe, Mn was determined. Quasi-undisturbed sludge was taken into transparent cylinders with Eijkelpamp sampler, which made it possible to conduct analysis in sediment layers 20 cm in height. In order to evaluate the sediment pollution with heavy metals, the geoaccumulation index, the pollution coefficient and level were calculated. On the basis of admissible chemical soil pollution tables, the possibility of the sludge use in agriculture after extracting it from the reservoir bowl was assessed.

Keywords: reservoir, reservoir basin, bottom sediments, heavy metals

Anna CHRZAN¹

ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBIE I FAUNIE GLEBOWEJ

THE CONTENT OF SELECTED HEAVY METALS IN SOIL AND SOIL FAUNA

Abstrakt: Badano zawartość wybranych metali ciężkich - kadmu Cd, ołowiu Pb, cynku Zn, miedzi Cu i niklu Ni w glebach łąkowych i leśnych oraz w wyekstrahowanych z próbek glebowych zwierząt. Stanowiska usytuowane były w różnej odległości od drogi i od źródeł emisji przemysłowych. Faunę glebową rozdzielono na grupy troficzne - saprofagi, drapieżne i fitosaprofagi, w których oznaczano metale ciężkie. Gleby na badanych stanowiskach wykazywały odczyn od słabo kwaśnego do słabo zasadowego i wilgotność w granicach 20-32%. Zawartość metali w glebie wynosiła odpowiednio: $0,63 \pm 0,94$ ppm Cd; $8,8 \pm 12,53$ ppm Pb; $77,75 \pm 148,78$ ppm Zn; $12,17 \pm 23,91$ ppm Ni i $1,58 \pm 8,95$ mg Cu kg⁻¹ s.m. Wyniki badań wskazują, że stężenia metali ciężkich nie przekraczają norm określonych dla gleb Polski. Kumulacja metali ciężkich w organizmach zwierząt glebowych była znacznie wyższa niż w glebie. W największym stężeniu w organizmach badanej fauny glebowej występował Zn i Pb. Najwyższą zawartość Zn (ponad 19904 ppm) stwierdzono w organizmach drapieżców na stanowiskach leśnych. Natomiast wysokie stężenia ołowiu wykazano u fitosaprofagów w glebach łąkowych (128-421 ppm) i drapieżców na stanowiskach leśnych (200 i 500 ppm). Stwierdzono, że drapieżne zwierzęta glebowe lepiej akumulowały badane metale ciężkie w glebach leśnych niż inne grupy troficzne.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, fauna glebowa, saprofagi, drapieżce, fitosaprofagi, wskaźnik bioakumulacji

Wprowadzenie

Gleba stanowi podstawowy element geosystemu, który charakteryzuje się określonymi właściwościami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi, ukształtowanymi pod wpływem wielowiekowego działania naturalnego procesu glebotwórczego oraz rolniczej i pozarolniczej działalności człowieka [1]. Naturalny obieg pierwiastków śladowych w przyrodzie podlega różnego rodzaju zniekształceniom pod wpływem chemicznego zanieczyszczenia środowiska w wyniku gospodarczej i technicznej działalności człowieka [2]. Szczególnie niebezpieczne dla organizmów żywych są zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. Zanieczyszczona nimi gleba może przekazywać do dalszych ogniw łańcucha pokarmowego, tj. roślin, zwierząt i człowieka, albo stanowić źródło wtórne zanieczyszczenia powietrza lub wód. W odróżnieniu od powietrza lub wód proces oczyszczania gleb jest bardzo powolny [3]. Niezwykle istotna dla środowiska, a tym samym dla organizmów żywych, jest prawidłowa ocena zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi i wynikających z tego zagrożeń.

Coraz większe zagrożenie gleb metalami ciężkimi pochodzi od pojazdów samochodowych, a specyfikę tego zagrożenia stanowi pasmowy układ obszarów zanieczyszczonych. Zawartość metali ciężkich w glebach przyległych do tras komunikacyjnych zależy od natężenia ruchu, oddalenia od jezdni, ukształtowania terenu oraz jego użytkowania, a także od właściwości fizykochemicznych gleby i warunków klimatycznych.

¹ Zakład Ekologii, Badań Łowieckich i Ekoturystyki, Instytut Biologii, Uniwersytet Pedagogiczny, ul. Podbrzezie 3, 31-054 Kraków, tel. 12 662 66 96, email: annachrn871@gmail.com

Celem podjętych badań było określenie zawartości metali ciężkich Pb, Cd, Ni, Zn i Cu w glebach łąkowych i leśnych usytuowanych w różnej odległości od ruchliwej drogi powiatowej nr 1444k (2, 100 i 200 m) w powiecie bocheńskim i od źródeł emisji przemysłowych Arcelor Mittal Poland (dawna Huta im. Tadeusza Sendzimira) w Krakowie oraz w wykstrahowanych z próbek glebowych zwierzętach.

Materiał i metodyka

Próbki glebowe pobierano z badanych stanowisk za pomocą ramy glebowej o wymiarach 25 cm x 25 cm z powierzchni 1 m² i wypłaszano z nich faunę glebową metodą dynamiczną w zmodyfikowanym aparacie Tullgrena. Faunę glebową rozdzielono na grupy troficzne - saprofagi, drapieżne i fitosaprofagi, w których oznaczono metale ciężkie. Zawartość wybranych metali ciężkich w glebie i faunie glebowej oznaczono za pomocą FAAS po uprzedniej mineralizacji badanego materiału glebowego i materiału zwierzęcego. W tym celu próbki gleby i zwierzęta suszono w temperaturze 105°C do uzyskania suchej masy. Po uzyskaniu suchej masy każdą grupę troficzną ważono. Odważono również po 2 g wysuszonej gleby z każdego stanowiska. Glebę i organizmy glebowe poddano procedurze mineralizacyjnej w mineralizatorze w stężonym kwasie azotowym w temperaturze 120°C aż do całkowitego rozpuszczenia tkanek. Następnie otrzymane roztwory przelewano do kolb miarowych i dopełniano wodą destylowaną do objętości 10 cm³. W tak przygotowanych roztworach oznaczano zawartość metali ciężkich - kadmu, ołowiu, niklu, miedzi i cynku w spektrofotometrze FAAS (firmy BUCK 200 A). Określono również wilgotność oraz pH badanych gleb.

Wyniki były przeanalizowane jednoczynnikową analizą wariancji ANOVA. Analiza post hoc została wykonana przy użyciu testu HSD Tukeya. Dodatkowo obliczono współczynnik korelacji Pearsona oraz współczynnik r^2 pomiędzy stężeniem metali ciężkich w glebie i w badanej faunie. Różnice uznano za istotne pod względem statystycznym dla $p < 0,05$.

Wyniki i ich omówienie

Gleby na badanych stanowiskach wykazywały odczyn od słabo kwaśnego do słabo zasadowego i wilgotność w granicach 20-40% (tab. 1).

Charakterystyka gleby na badanych stanowiskach Tabela 1
 Characteristics of soil in the studied localities Table 1

Parametry	Stanowisko I		Stanowisko II		Stanowisko III		Stanowisko IV	
	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD	średnia	SD
pH gleby	7,71	0,08	7,09	0,01	7,94	0,07	5,96	0,14
Wilgotność gleby [%]	32,16	2,87	26,2	0,88	40,28	1,99	19,57	1,27

Stanowisko I łąka oddalona o 2 m od ulicy Nieszkowice Wielkie
 Stanowisko II łąka oddalona o 200 m od ulicy Nieszkowice Wielkie
 Stanowisko III las oddalony o 100 m od ulicy Zawada
 Stanowisko IV las Mogilski oddalony ok. 3 km od Huty im. T. Sendzimira w Krakowie

Zawartość metali w badanych glebach wynosiła odpowiednio: $0,63 \pm 0,94$ ppm Cd; $8,8 \pm 12,53$ ppm Pb; $77,75 \pm 148,78$ ppm Zn; $12,17 \pm 23,91$ ppm Ni i $1,58 \pm 8,95$ mg Cu kg^{-1} s.m. (tab. 2). Wyniki badań wskazują, że stężenia metali ciężkich nie przekraczają norm określonych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002). Nie stwierdzono przekroczeń zawartości granicznych miedzi, ołowiu, kadmu, cynku i niklu dla gruntów zaliczanych do grupy B (obejmującej grunty zaliczone do użytków rolnych z wyłączeniem gruntów pod stawami i gruntów pod rowami, grunty leśne oraz zadrzewione i zakrzewione, nieużytki, a także grunty zabudowane i zurbanizowane z wyłączeniem terenów przemysłowych, użytków kopalnych oraz terenów komunikacyjnych). W badanych glebach pierwiastki te występowały w ilościach określonych jako dopuszczalne dla tej grupy gleb [4].

Tabela 2

Zawartość metali ciężkich w glebie badanych stanowisk

Table 2

Content of heavy metals in soil of analyzed areas

Zawartość metali w mg/kg s.m.	Stanowisko I	Stanowisko II	Stanowisko III	Stanowisko IV	Wartości dopuszczalne wg Rozporządzenia Ministra Środowiska*
Pb	12,49	8,8	12,53	11,11	100
Cd	0,84	0,68	0,63	0,94	4
Ni	23,91	17,73	12,17	15,79	100
Zn	101,6	77,75	93,98	148,78	300
Cu	8,79	7,41	8,95	1,58	150

*Graniczne zawartości metali ciężkich zamieszczone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie jakości gleby oraz standardów jakości ziemi dla gruntów zaliczanych do grupy B (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002)

Toksyczność metali nie wynika jedynie z poziomu ich zawartości w środowisku, ale przede wszystkim z ich biochemicznej roli w procesach metabolicznych oraz mechanizmów przyswajania, kumulowania i wydalania przez organizmy żywe. Zdolność przenikania metali ciężkich do roślin wyższych i zwierząt glebowych zależy od właściwości gleby i warunków, panujących w środowisku, jak również od formy fizykochemicznej, w której dany pierwiastek występuje.

Gleby są miejscem, gdzie akumuluje się większość antropogenicznie uruchomionego ołowiu pochodzącego m.in. ze spalin samochodowych, spalania odpadów, hutnictwa ołowiu, stosowania farb. Pierwiastek ten jest silnie wiązany w glebach i akumulowany w poziomie próchnicznym. Choć jest mało ruchliwy, to w kwaśnych i piaszczystych warunkach może być łatwo przyswajalny przez rośliny, co stwarza bezpośrednie zagrożenie dla organizmów żywych włączając się do łańcucha pokarmowego. Naturalna zawartość ołowiu w glebach niezanieczyszczonych (wg zaleceń IUNG w Puławach) waha się w granicach od 20 mg/kg dla gleb lekkich do 60 mg/kg dla gleb ciężkich [5]. W badaniach zawartość Pb była stosunkowo niska $12,5 \pm 8,8$ mg/kg s.m. i nie przekraczała granicznych wartości. Istotne różnice w zawartości tego metalu stwierdzono pomiędzy stanowiskami łąkowymi 12,5 i 8,8 ppm s.m. ($p = 0,0012$) i stanowiskiem łąkowym oddalonym o 200 m od drogi oraz stanowiskami leśnymi (tab. 2).

Kadm jest pierwiastkiem występującym w glebach w nieznaczących ilościach, a jego zawartość uzależniona jest od skały macierzystej, pH, typu gleby oraz wpływu takich czynników, jak: przemysłowe emisje kadmu do atmosfery, rozwój motoryzacji, niewłaściwe nawożenie, nawodnienia ściekami, stosowanie osadów ściekowych. Kadm wprowadzony do gleby jest łatwo rozpuszczalny w środowisku kwaśnym, a jego mobilność wzrasta w glebach lekkich. Staje się wtedy łatwo pobierany przez rośliny i włącza się do łańcucha pokarmowego. Naturalna zawartość kadmu w glebach niezanieczyszczonych (wg zaleceń IUNG w Puławach) waha się w granicach od 0,3 mg/kg dla gleb lekkich do 1,0 mg/kg dla gleb ciężkich [1]. W badanych glebach stężenie kadmu wynosiło $0,94 \pm 0,63$ ppm s.m. Przy czym różnice statystycznie istotne wystąpiły tylko pomiędzy stanowiskiem I i III ($p = 0,031$).

Nikiel naturalnie występujący w glebach pochodzi z wietrzenia skał magmowych. Jest pierwiastkiem silnie związanym z substancją organiczną gleby. Jego rozpuszczalność wzrasta wraz z zakwaszeniem gleby. Zanieczyszczenie gleb nikiem spowodowane jest emisją pyłów przemysłowych, nawożeniem ściekami i osadami komunalnymi. Naturalna zawartość niklu w glebach niezanieczyszczonych (wg zaleceń IUNG w Puławach) waha się w granicach od 10 mg/kg dla gleb lekkich do 50 mg/kg dla gleb ciężkich [5]. Średnia zawartość niklu w badaniach wynosiła $23,9 \pm 12,2$ ppm s.m. (tab. 2). W największej ilości metal ten występował w glebie położonej najbliżej ulicy (stanowisko I), a w najmniejszej w wiejskim lesie. Różnice w zawartości niklu pomiędzy poszczególnymi stanowiskami były istotne statystycznie ($p = 0,0005 \pm 0,00019$).

Cynk jest metalem ciężkim powszechnie występującym w przyrodzie. Tworzy trwałe połączenia z substancją organiczną gleby i akumuluje się w warstwie próchniczej. Związki cynku są łatwo rozpuszczalne, a wzrost kwasowości gleby i zawartości substancji organicznych powoduje, że pobieranie cynku przez roślinność jest ułatwione. Głównym źródłem zanieczyszczenia gleb cynkiem jest przemysł, nawożenie nawozami organicznymi, nawadnianie pól wodami zanieczyszczonymi przez ścieki komunalne oraz transport samochodowy. Naturalna zawartość cynku w glebach niezanieczyszczonych (wg zaleceń IUNG w Puławach) waha się w granicach od 50 mg/kg dla gleb lekkich do 100 mg/kg dla gleb ciężkich [2]. W badanych glebach stężenie Zn było większe i wynosiło 148 ± 77 mg/kg s.m. (tab. 2). Nie przekraczało jednak granicznej zawartości tego pierwiastka według rozporządzenia ministra środowiska dla gruntów zaliczanych do grupy B [4]. Znacznie niższe zawartości Zn w pobliżu badanych stanowisk (Bochnia i jej okolice) stwierdził Żychowski [6] - średnio około 7,2 mg/kg. Wyższą od średniej zawartość cynku notuje się również w centrach miast i wzdłuż tras komunikacyjnych [7]. Niektórzy autorzy uważają, że podwyższona koncentracja Zn występuje nawet 100 m od krawędzi jezdni. Inni autorzy podają, że najwyższą zawartość cynku spotyka się głównie najbliżej jezdni, co potwierdzają wyniki badań [7, 8].

Miedź jest metalem występującym w glebie w formie mało ruchliwych połączeń. Jej zawartość jest ściśle związana ze składem granulometrycznym i odczynem gleby, obniżenie pH powoduje wzrost dostępności miedzi. Naturalna zawartość miedzi w glebach niezanieczyszczonych (wg zaleceń IUNG w Puławach) waha się w granicach od 10 mg/kg dla gleb lekkich do 25 mg/kg dla gleb ciężkich. Całkowita zawartość miedzi w analizowanych glebach zawierała się w granicach od $1,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do prawie $9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (tab. 2). Zawartość miedzi w analizowanych glebach nie przekraczała wartości

dopuszczalnej według rozporządzenia ministra środowiska w sprawie standardów jakości gleby i ziemi [4]. Zaobserwowano istotne statystycznie różnice w zawartości miedzi na łące oddalonej 200 m od drogi i w lesie w odległości 100 m od ulicy ($p = 0,049$). Pomiędzy pozostałymi stanowiskami różnice były nieistotne.

Kumulacja metali ciężkich w organizmach zwierząt glebowych była znacznie wyższa niż w glebie i zróżnicowana w zależności od grupy troficznej (tab. 3).

Tabela 3
Zawartość metali ciężkich w grupach troficznych fauny glebowej (S, D, Fs) na badanych stanowiskach

Table 3

Content of heavy metals in trophic groups in soil fauna of analyzed areas

Zawartość metali w mg/kg s.m.	Grupa troficzna	Stanowisko I	Stanowisko II	Stanowisko III	Stanowisko IV
Pb	S	31,3	42,09	118,18	31,49
	D	97,03	218,75	200,36	500,13
	Fs	128,39	421,72	30,05	106,88
Cd	S	3,01	15,4	3,35	20,46
	D	6,38	3,36	15,8	2,76
	Fs	2,85	1,53	5,86	-
Ni	S	38,73	26,64	77,59	38,02
	D	12,2	70,31	41,84	255,8
	Fs	86,62	141,96	10,02	72,26
Zn	S	676,54	1229,1	3708,27	1735,11
	D	1372,1	3626	19904,9	10306,1
	Fs	1455,8	5749,9	1925,92	436,87
Cu	S	26,83	21,29	357,3	32,05
	D	45,4	10,1	481,6	289,28
	Fs	4,92	92,91	495,5	56,07

Bezkęrgowce glebowe pobierają zanieczyszczenia z przewodu pokarmowego lub przez skórę czy oskórek [9]. Atomy niektórych metali mogą pełnić ważne funkcje biologiczne i są niezbędne do zachowania prawidłowej struktury i funkcjonowania enzymów. Tam gdzie związki mają długi biologiczny okres półtrwania, ich przechodzenie wzdłuż łańcucha pokarmowego może prowadzić do biomagnifikacji na niektórych lub nawet wszystkich poziomach. Największe stężenia zanieczyszczeń stwierdza się zazwyczaj u drapieżców z wyższych poziomów troficznych piramidy pokarmowej [9].

Średnia zawartość Pb w suchej masie organizmów glebowych wynosiła $500,13 \pm 30,05$ ppm (tab. 3). Przy czym u saprofagów glebowych zawartość tego pierwiastka wahała się w granicach $118 \pm 31,3$ mg/kg s.m. Znacznie wyższe stężenia ołowiu stwierdzono u drapieżców glebowych $500,13 \pm 97$ ppm. Również fitosaprofagi glebowe kumulowały duże ilości tego metalu $421,7 \pm 30,0$ ppm s.m., przy czym najwięcej na stanowiskach łąkowych (128 i 421 ppm s.m.). Stwierdzono korelację pomiędzy zawartością Pb w glebie i w fitosaprofagach glebowych $p = 0,016$. Natomiast nie wykazano korelacji pomiędzy zawartością pozostałych metali w glebie i w organizmach fitosaprofagów. W przypadku saprofagów i drapieżców również nie wykazano korelacji pomiędzy stężeniem żadnego z badanych metali w ich ciele i glebie ($p > 0,5$).

Zawartość kadmu w organizmach glebowych była wyższa niż w glebie i wynosiła $20,5 \pm 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ s.m. Pierwiastek ten kumulował się w dużych ilościach zarówno u saprofagów ($20 \pm 3 \text{ ppm s.m.}$), jak i drapieżców ($15,8 \pm 2,8 \text{ ppm s.m.}$) (tab. 3). Przy czym różnice w zawartości Cd w saprofagach na stanowiskach III i IV $p = 0,016$ oraz I i IV $p = 0,039$ były statystycznie istotne (tab. 3).

Stężenie niklu w badanych organizmach glebowych wynosiło $256 \pm 12 \text{ ppm s.m.}$ Wysokie wartości Ni stwierdzono u fitosaprofagów na stanowiskach łąkowych, a najwyższe u drapieżców glebowych na stanowisku leśnym.

W porównaniu z innymi pierwiastkami śladowymi cynk jest znacznie mniej toksyczny dla zwierząt i człowieka. Cynk w organizmach roślinnych i zwierzęcych współdziała w procesach fizjologicznych z różnymi pierwiastkami, a przede wszystkim z kadmem i miedzią [10]. W badanych zwierzętach glebowych stwierdzono wysokie stężenia tego metalu. Największe ilości Zn magazynowały drapieżne bezkręgowce leśne ($10306 \pm 19904 \text{ ppm s.m.}$). Natomiast na stanowiskach łąkowych ten metal osiągnął wysoką koncentrację u fitosaprofagów, które odżywiają się żywymi częściami roślin (tab. 3).

Zawartość miedzi była wyższa na stanowiskach leśnych u drapieżców ($481 \pm 289 \text{ ppm s.m.}$). Przy czym najwyższą koncentrację Cu odnotowano na stanowisku III we wszystkich grupach troficznych (tab. 3). Różnice w zawartości miedzi u saprofagów występujące pomiędzy pozostałymi stanowiskami były istotne statystycznie $p = 0,01$, $p = 0,03$, $p = 0,009$.

Toksyczność metali ciężkich zależy od funkcji, jakie spełniają w procesach metabolicznych organizmów oraz ich podatności na bioakumulację. Potencjalne zagrożenie może być wyrażone poprzez wskaźnik akumulacji, stanowiący stosunek średniego stężenia pierwiastka w organizmie do jego zawartości w glebie [11] (tab. 4).

Tabela 4

Wskaźnik bioakumulacji grup troficznych dla poszczególnych pierwiastków

Table 4

Bioconcentration factor of trophic groups

Stanowisko/grupa troficzna		Pb	Cd	Ni	Zn	Cu	BCF _{sr}
Stanowisko I	S	2,5	3,6	1,6	6,7	3	3,48
	D	7,8	7,6	0,5	13,5	5,2	6,92
	Fs	10,3	3,4	3,6	14,3	0,6	6,44
Stanowisko II	S	4,8	22,6	1,7	15,8	2,9	9,56
	D	24,9	4,9	4	46,6	1,4	16,36
	Fs	47,9	2,2	8	73,9	12,5	28,9
Stanowisko III	S	9,4	6,4	6,4	39,4	39,9	20,08
	D	16,0	3,4	3,4	211,8	53,8	62,02
	Fs	2,4	0,8	0,8	20,5	55,4	17,68
Stanowisko IV	S	2,8	21,8	2,4	11,7	20,3	11,8
	D	45	2,9	16,2	69,3	183,1	63,3
	Fs	9,6	0	4,6	2,9	33,5	10,52

$$\text{BCF}_{\text{sr}} = \text{BCF} (\text{Pb} + \text{Cd} + \text{Ni} + \text{Zn} + \text{Cu}) / 5$$

W największej ilości badane metale ciężkie kumulowały drapieżne bezkręgowce w glebach leśnych, na co wskazują wyznaczone średnie wartości współczynników biokoncentracji. Średnie wartości wskaźnika bioakumulacji BCF (Pb + Cd + Ni + Zn + Cu)/5 wynosiły na tych stanowiskach leśnych 62 i 63.

Istnieje wyraźna skłonność do kumulacji określonych pierwiastków śladowych w roślinach. Na różną biodostępność w stosunku do metali ciężkich może mieć wpływ forma występowania analitu, stężenie i okres narażenia rośliny na jego działanie, komórkowa dystrybucja metalu, formy magazynowania metalu, interakcje z innymi związkami oraz cechy gatunkowe [11, 12].

Badania wskazują, że bezkręgowce glebowe w największej ilości kumulują Zn, Cu. Kumulacja pozostałych metali jest uzależniona od grupy troficznej. Saprofagi akumulowały Cd i Pb w średnim stopniu, a nikiel w słabym Zn>Cu>Cd>Pb>Ni. Natomiast drapieżce i fitosaprofagi kumulowały badane metale w podobnym stopniu, który można przedstawić schematycznie Zn>Cu>Pb>Ni>Cd.

Wnioski

1. Wyniki badań wskazują, że stężenia metali ciężkich nie przekraczają norm określonych dla gleb Polski według Rozporządzenia Ministra Środowiska w sprawie jakości gleby oraz standardów jakości ziemi dla gruntów zaliczanych do grupy B (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002).
2. Kumulacja metali ciężkich w organizmach badanych zwierząt glebowych była wyższa niż stężenie metali w glebie.
3. Bezkręgowce glebowe w największej ilości kumulowały Zn i Cu.
4. Tylko w przypadku Pb stwierdzono zależność pomiędzy zawartością tego metalu w glebie a stężeniem w fitosaprofitach glebowych.

Literatura

- [1] Szczepocka A. Criteria for estimating soil pollution from heavy metals. *Zesz Nauk SGPS*. 2005;32:13-27.
- [2] Gongalsky KB, Filimonova ZhV, Zaitsev AS. Relationship between soil invertebrate abundance and soil heavy metal contents in the environs of the Kosogorsky Metallurgical Plant, Tula oblast. *Russ J Ecol*. 2010;41(1):67-70. DOI: 10.1134/S1067413610010133.
- [3] Kowalik P. Ochrona środowiska glebowego. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 2001.
- [4] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. DzU 02.165.1359 z dnia 4 października 2002 r.
- [5] Kabata-Pendias A, Piotrowska M, Motowicka-Terelak T, Maliszewska-Kordybach B, Filipiak K, Krakowiak A, i in. Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb - metale ciężkie, siarka i WWA. Warszawa: PIOŚ Bibliot Monit Środow.; 1995; 1-41.
- [6] Żychowski J. Delimitation of zinc and copper concentration in Bochnia soil. *Ecol Chem Eng*. 2007;14(1):91-97.
- [7] Santorufoa L, Van Gestel CAM, Rocca A, Maisto G. Soil invertebrates as bioindicators of urban soil quality. *Environ Pollut*. 2012;161:57-63. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.09.042.
- [8] Czarnowska K. Heavy metals in lawn soils of Warsaw. *Roczn Glebozn*. 1999; 50(1/2):31-39.
- [9] Walker CH, Hopkin SP, Sibly RM, Peakall DB. Podstawy ekotoksykologii. Warszawa: Wyd. Nauk. PWN; 2002.
- [10] Spurgeon DJ, Rowland P, Ainsworth G, Rothery P, Long S, Black IJH. Geographical and pedological drivers of distribution and risks to soil fauna of seven metals (Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, V and Zn) in British soils. *Environ Pollut*. 2008;153(2):273-283. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2007.08.027>.

- [11] Rajfur M, Klos A, Waclawek M. Bioaccumulation of heavy metals in selected elements of biota forest fisher in Pokrzywna (Opole province, PL). *Chem Dydak Ekol Metrol.* 2010;15(2):167-171.
- [12] Islam E, Yang XE, He ZL, Mahmood Q. Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *J Zhejiang Univ Sci B.* 2007;8(1):1-13. DOI: 10.1631/jzus.2007. B0001.

THE CONTENT OF SELECTED HEAVY METALS IN SOIL AND SOIL FAUNA

Institute of Biology, Pedagogical University in Krakow

Abstract: Content was studied of selected heavy metals - cadmium Cd, lead Pb, zinc Zn, copper Cu and nickel Ni in meadow soils and in forest soils and in soil animals samples extracted from soil. Positions were located at different distances from the road and from sources of industrial emissions. Soil fauna were separated into trophic groups of saprophags, predators and phitosaprophags, in which heavy metals were determined. Soils on the test sites showed little reaction from acidic to slightly alkaline and humidity within 20-32%. The range of metals content in soils amounted to properly: 0.63 ± 0.94 ppm Cd; 8.8 ± 12.53 ppm Pb; 77.75 ± 148.78 ppm Zn; 12.17 ± 23.91 ppm Ni and 1.58 ± 8.95 mg Cu · kg⁻¹ s.m. The results from the studies show that the heavy metal concentrations did not exceed the standards set out for the soils of Poland. Heavy metals accumulation in soil animal organisms was significantly higher than in the soil. In the examined organisms of soil fauna, the metals in the highest concentration were zinc and lead. The highest content of Zn (> 19904 ppm) was found in the bodies of the predators in forest stands. High concentrations of lead have been demonstrated in phitosaprophags in meadow soils (128-421 ppm) and in predators in forest sites (200-500 ppm). It was found that predators of soil animals are better at bioaccumulations of tested heavy metals in forest soils (BCF > 60) than other trophic groups.

Keywords: heavy metals, soil fauna, saprophags, predators, phitosaprophags, bioconcentration factor values (BCF)

Iwona DESKA¹ i Ewa OCIEPA¹

WPŁYW WAHAŃ POZIOMU ZWIERCIADŁA WODY PODZIEMNEJ NA RÓŻNICĘ MIĘDZY MIĄŻSZOŚCIĄ POZORNĄ I RZECZYWISTĄ LNAPL

IMPACT OF THE WATER TABLE FLUCTUATIONS ON THE DIFFERENCE BETWEEN APPARENT AND ACTUAL LNAPL THICKNESS

Abstrakt: Miąższość pozorna lekkiej cieczy organicznej (LNAPL) na zwierciadle wody podziemnej zawsze różni się od miąższości rzeczywistej, a różnica między nimi zależy od właściwości gruntu oraz właściwości i ilości LNAPL. Dodatkowym czynnikiem komplikującym ustalanie miąższości rzeczywistej są zmiany wysokości hydraulicznej. W przypadku obniżania się wysokości hydraulicznej miąższość pozorna wzrasta. Z kolei w przypadku ponownego podwyższania poziomu zwierciadła wody podziemnej miąższość pozorna maleje, podczas gdy miąższość rzeczywista się zwiększa. Uzyskane wyniki potwierdzają, że wahania poziomu zwierciadła wody podziemnej w znacznym stopniu komplikują ustalanie objętości mobilnej LNAPL w ośrodku porowatym na podstawie miąższości pozornej.

Słowa kluczowe: LNAPL, miąższość rzeczywista, miąższość pozorna, wysokość hydrauliczna, zwierciadło wody podziemnej

Wprowadzenie

Lekkie ciecze organiczne niemieszające się z wodą (LNAPL) dostają się do środowiska wodno-gruntowego na skutek wycieków z uszkodzonych, nieszczelnych podziemnych zbiorników magazynujących paliwa, a także w wyniku awarii rurociągów transportujących paliwa, wypadków z udziałem cystern itp. [1]. Pewna ilość substancji ropopochodnych (SR) trafia do środowiska gruntowo-wodnego podczas eksploatacji złóż paliw kopalnych, np. węgla kamiennego [2]. W przypadku wycieku LNAPL do gruntu jej transport odbywa się w trzech etapach [1, 3]: (1) pionowa infiltracja poprzez strefę aeracji, która zachodzi głównie pod wpływem działania siły grawitacji, (2) poziome rozprzestrzenianie się na powierzchni zwierciadła wody podziemnej w kierunku zgodnym z gradientem hydraulicznym w ośrodku wodno-gruntowym, (3) stabilizacja, podczas której następuje zahamowanie poziomego rozprzestrzeniania się plamy wolnego produktu. Po osiągnięciu stanu stabilizacji, na skutek wahań poziomu zwierciadła wody podziemnej, może nastąpić pionowe przemieszczanie się warstwy LNAPL [4]. Na tym etapie zarówno wolny produkt, jak i faza rezydualna LNAPL stanowią źródło wtórnego zanieczyszczenia frakcjami rozpuszczalnymi [5]. Nawet wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), które są słabo rozpuszczalne w wodzie, w określonych warunkach mogą być wymywane z zanieczyszczonej gleby i stanowić zagrożenie dla wód podziemnych [6]. Należy podkreślić, że w wyniku długotrwałej infiltracji SR przez warstwę gruntów spoiстых stanowiących barierę ochronną dla zbiorników wód podziemnych może dojść do zmiany pierwotnych właściwości tych gruntów i pogorszenia się ich zdolności izolacyjnych [7]. Dlatego w przypadku zanieczyszczenia gruntu SR

¹ Instytut Inżynierii Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60A, 42-200 Częstochowa, tel. 34 325 09 17, email: ideska@is.pcz.czyst.pl

istnieje konieczność prowadzenia remediacji i rekultywacji ośrodka wodno-gruntowego przy zastosowaniu odpowiednio dobranych technik [3]. Tereny wymagające rekultywacji charakteryzują się nie tylko zmianami morfologii, ale również zakłóceniem przebiegu procesów biologicznych i często skażeniem związkami toksycznymi [8]. Należy podkreślić, że rekultywacja terenów zdegradowanych wiąże się nie tylko z ich oczyszczaniem, ale także z koniecznością odnowy ich właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych [9].

W przypadku zalegania warstwy LNAPL na zwierciadle wody podziemnej wstępny etap remediacji powinno stanowić jej szczypanie [10].

W celu prawidłowego zaprojektowania operacji szczypania niezbędne jest ustalenie objętości wolnej (mobilnej) LNAPL [11], która może zostać oszacowana na podstawie pomiaru miąższości LNAPL w studniach obserwacyjnych odwierconych w kilku punktach zanieczyszczonego obszaru [12]. Jednak miąższość zmierzona w studni (tzw. miąższość pozorna) zawsze różni się od miąższości rzeczywistej na zwierciadle wody podziemnej [13, 14]. Różnica ta zależy od właściwości gruntu oraz ilości i właściwości LNAPL (przede wszystkim gęstości) [15]. Dodatkowym czynnikiem, który wpływa na zależność między ww. miąższościami, a tym samym bardzo komplikuje ustalanie miąższości rzeczywistej na podstawie pozornej, są wahania rzędnej zwierciadła wody podziemnej [16-19].

Podczas zmian wysokości hydraulicznej soczewka LNAPL przemieszcza się w górę lub w dół, co prowadzi do zwiększania się objętości gruntu zanieczyszczonego rezydualną LNAPL [16, 17]. Podczas obniżania poziomu zwierciadła wody podziemnej soczewka LNAPL również przemieszcza się w dół, powodując pionowe zwiększenie zasięgu zanieczyszczonego gruntu. Z kolei podczas wzniosu zwierciadła wody część LNAPL przemieszcza się wyżej, ale znaczna jej ilość w postaci pojedynczych kropli zostaje zatrzymana pomiędzy ziarnami gruntu i otoczona przez wodę, utrzymując się w przestrzeni porowej pod zwierciadłem wody. Zjawisko to wpływa na zmniejszenie się objętości wolnego produktu i równoczesne rozszerzenie się strefy zanieczyszczenia rezydualnego [17]. Z kolei podczas obniżania zwierciadła wody, które następuje po wcześniejszym jego wzniosie, część LNAPL pozostaje na ziarnach gruntu nad strefą wzniosu kapilarnego w postaci zaadsorbowanej lub jako faza rezydualna, przy równoczesnym, ewentualnym uwalnianiu LNAPL wcześniej unieruchomionej pod zwierciadłem wody, co może w konsekwencji wpływać na ponowne zwiększenie się objętości mobilnej LNAPL [17]. Podczas wahań zwierciadła wody zmienia się zależność między miąższością pozorną i rzeczywistą, co może często prowadzić do nieprecyzyjnego oszacowania miąższości rzeczywistej LNAPL [16, 17].

W trakcie wahań zwierciadła wody podziemnej bardzo istotny wpływ na wzajemne zależności między miąższością pozorną i rzeczywistą LNAPL ma przemieszczanie się wolnego produktu oraz wody pomiędzy studnią a ośrodkiem geologicznym, które często jest pomijane w wielu metodach wyznaczania rzeczywistej miąższości LNAPL [16, 17]. Jeżeli wysokość hydrauliczna w warstwie wodonośnej rośnie, LNAPL drekuje ze studni do gruntu, przy czym po pewnym czasie część cieczy organicznej zaczyna powracać ponownie do studni, dążąc do osiągnięcia stanu równowagi hydraulicznej [16]. Im szybsze są zmiany wysokości hydraulicznej, tym więcej LNAPL odpływa ze studni do otaczającego ją ośrodka [16]. Z kolei, jeżeli wysokość hydrauliczna maleje, LNAPL przemieszcza się do studni. Jednak po pewnym czasie część LNAPL drekuje z powrotem do gruntu,

w następstwie wyrównywania się ciśnień w ośrodku. Im szybciej poziom zwierciadła wody opada, tym większą w konsekwencji uzyskuje się miąższość pozorną [16].

Celem eksperymentów scharakteryzowanych w niniejszym artykule było ustalenie wpływu zmian wysokości hydraulicznej na wartości miąższości pozornej i rzeczywistej LNAPL na zwierciadle wody podziemnej w gruncie piaszczystym równomiernie uziarnionym.

Metodyka badań

Badania wpływu zmian wysokości hydraulicznej na zależność między miąższością pozorną i rzeczywistą były prowadzone z zastosowaniem gruntu piaszczystego o średnicy miarodajnej $d_{10} = 0,33$ mm, współczynnika nierównomierności uziarnienia wg Hazena $U = 2,03$ i współczynnika filtracji względem wody o temperaturze 10°C $k_{10} = 4,2 \cdot 10^1 \text{ m} \cdot \text{d}^{-1}$. Jako LNAPL zastosowano olej rzepakowy o gęstości $\rho = 918 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ i lepkości dynamicznej $\mu = 0,07 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (w temperaturze 20°C).

Badania prowadzono w kolumnie z plexiglasu o średnicy wewnętrznej 10 cm z wbudowaną studnią obserwacyjną o przekroju półkolistym o średnicy 3,5 cm. W kolumnie badawczej umieszczono także kolumnę wyrównawczą o średnicy 3 cm z perforowanym dnem, która pełniła rolę piezometru i była wykorzystywana do prowadzenia zmian wysokości hydraulicznej.

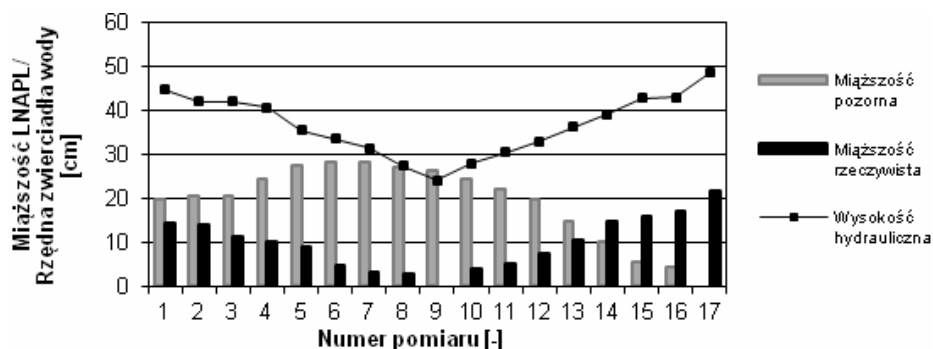
Kolumna badawcza została wypełniona gruntem. W górnej części gruntu, nad planowaną strefą wzniosu kapilarnego wody, umieszczono perforowaną rurkę z plexiglasu do iniekcji LNAPL. Następnie kolumnę napełniono wodą poprzez kolumnę wyrównawczą w taki sposób, by zwierciadło wody podziemnej znalazło się na zaplanowanej wysokości. Po 3 dniach rozpoczęto zatłaczanie do gruntu ok. 600 cm^3 LNAPL zabarwionej przy zastosowaniu barwnika Sudan III. Po 4 dniach od zatłoczenia LNAPL zmierzono miąższość pozorną LNAPL w studni i rzeczywistą w gruncie. Jako miąższość rzeczywistą traktowano w tym przypadku odległość między górną i dolną granicą występowania LNAPL w gruncie (wraz ze wzniosem kapilarnym LNAPL). Następnie obniżono rzędną zwierciadła wody w układzie o kilka centymetrów poprzez odpompowanie określonej ilości wody ze studni wyrównawczej i po około 3-4 dniach ponownie zmierzono miąższość pozorną i rzeczywistą LNAPL. Procedurę obniżania poziomu zwierciadła wody i odczytywania miąższości pozornej i rzeczywistej powtarzano kilka razy. Po osiągnięciu położenia, w którym dolna granica warstwy LNAPL w studni zbliżyła się do dna kolumny, zaczęto podwyższać wysokość hydrauliczną poprzez dodawanie odpowiednich porcji wody do kolumny wyrównawczej. Po około 3-4 dniach od każdego podwyższenia zwierciadła wody odczytywano miąższość pozorną i rzeczywistą. Górną część kolumny badawczej zabezpieczono pokrywą w celu ograniczenia parowania płynów. Badania były prowadzone w temperaturze ok. 20°C .

Wyniki badań i dyskusja

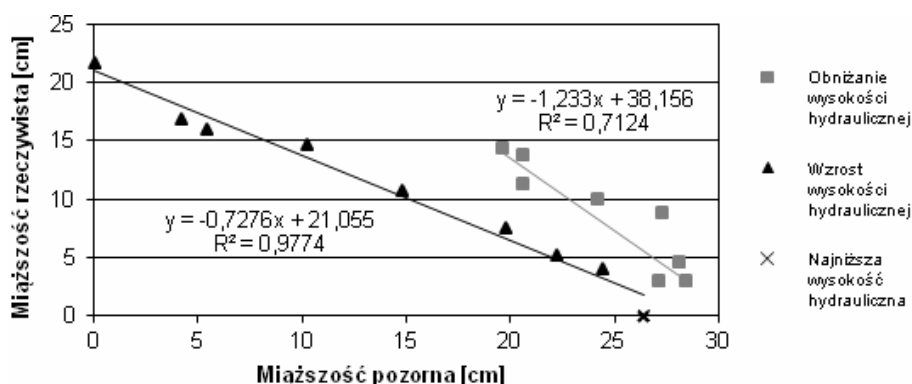
Na rysunku 1 przedstawiono wartości miąższości pozornych i rzeczywistych, odpowiadające zmieniającym się wysokościami hydraulicznym. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że wraz z obniżaniem się poziomu zwierciadła wody podziemnej generalnie wzrastała miąższość pozorna przy wyraźnie malejącej miąższości

rzeczywistej. Należy jednak zwrócić uwagę na to, że maksymalną wartość miąższości pozornej uzyskano w przypadku pomiaru 7, a więc jeszcze w trakcie obniżania wysokości hydraulicznej. Przy dalszym obniżaniu poziomu zwierciadła wody (pomiar 8 i 9) zaobserwowano bardzo nieznaczne zmniejszanie się miąższości pozornej oraz wyraźne zmniejszanie się miąższości rzeczywistej aż do całkowitego zaniku warstwy LNAPL w gruncie (pomiar 9). Po uzyskaniu zerowej wartości miąższości rzeczywistej rozpoczęto podwyższanie wysokości hydraulicznej, w trakcie którego miąższość pozorna wyraźnie malała, przy zwiększającej się miąższości rzeczywistej. Badania prowadzono do momentu całkowitego zaniku warstwy LNAPL w studni (pomiar 17).

Na podstawie uzyskanych wyników badań można stwierdzić, że końcowa miąższość rzeczywista jest większa od miąższości początkowej, a więc w trakcie trwania eksperymentu doszło do pionowego rozszerzenia się strefy występowania zanieczyszczenia w gruncie.



Rys. 1. Wartości miąższości pozornych i rzeczywistych przy zmieniających się wysokościach hydraulicznych
Fig. 1. Values of apparent and actual thicknesses at varying hydraulic heads



Rys. 2. Zależności między miąższościami pozorną i rzeczywistą przy zmieniających się wysokościach hydraulicznych

Fig. 2. Relationships between apparent and actual thicknesses at varying hydraulic heads

Na rysunku 2 przedstawiono zmieniające się zależności między miąższością pozorną i rzeczywistą w trakcie obniżania i wzniosu zwierciadła wody podziemnej. Wyniki wskazują, że krzywa zależności między miąższościami wykreślona dla obniżania zwierciadła wody podziemnej nie pokryła się z krzywą odpowiadającą wzniosowi zwierciadła. Wyniki te mogą więc potwierdzać występowanie zjawiska histerezy, towarzyszącej stopniom nasycenia gruntu płynami (wodą, LNAPL i powietrzem) podczas obniżania i zwiększania wysokości hydraulicznej.

Otrzymane wyniki potwierdzają, że wahania zwierciadła wody mogą w znacznym stopniu skomplikować ustalanie rzeczywistej miąższości LNAPL na podstawie zmierzonej w otworze miąższości pozornej. Wyniki wskazują, że wzory obliczeniowe dostępne w literaturze powinny być stosowane jedynie w warunkach równowagi hydraulicznej. W sytuacji, w której dochodzi do znacznego obniżenia wysokości hydraulicznej, zastosowanie miąższości pozornej do ustalania miąższości rzeczywistej może spowodować uzyskanie wyników zawyżonych. Z kolei, gdy wysokość hydrauliczna znacznie się podwyższy, miąższość rzeczywista ustalona na podstawie pozornej może być znacznie zaniżona. W skrajnym przypadku może nawet dojść do zaniku warstwy LNAPL w otworze przy obecnym wolnym produkcie w gruncie.

Wyniki badań potwierdzają, że znaczenie dla zależności między miąższością pozorną i rzeczywistą ma fakt, czy zmiana wysokości hydraulicznej jest efektem wzniosu czy obniżania zwierciadła wody podziemnej.

Dużą rolę podczas prowadzenia eksperymentu odgrywały wymiary stanowiska badawczego (stosunek pola przekroju poziomego części kolumny wypełnionej gruntem do pola przekroju studni). W warunkach polowych rozmiar studni powinien odgrywać mniejszą rolę z uwagi na to, że jej pole przekroju jest dużo mniejsze od przekroju zanieczyszczonej strefy gruntu.

Wnioski

1. Uzyskane wyniki potwierdzają, że wahania zwierciadła wody podziemnej w znacznym stopniu komplikują ustalanie rzeczywistej miąższości LNAPL na podstawie miąższości pozornej.
2. Podczas obniżania wysokości hydraulicznej miąższość pozorna wzrasta, podczas gdy miąższość rzeczywista maleje.
3. Podczas podwyższania wysokości hydraulicznej miąższość pozorna maleje przy wzrastającej miąższości rzeczywistej. Przy odpowiednio wysokiej wartości wysokości hydraulicznej może dojść do sytuacji, w której w studni nie będzie obecna warstwa LNAPL.
4. Wyniki badań wskazują, że krzywa zależności między miąższością pozorną i rzeczywistą, wykreślona w warunkach obniżania zwierciadła wody podziemnej, nie pokrywa się z krzywą wykreślona w przypadku wzniosu zwierciadła, co dodatkowo może komplikować ustalanie rzeczywistej miąższości LNAPL.
5. Otrzymane wyniki potwierdzają, że podczas wahań poziomu zwierciadła wody podziemnej dochodzi do pionowego rozszerzenia strefy występowania zanieczyszczenia w gruncie.

Podziękowania

Praca została sfinansowana w ramach badań statutowych BS-PB/401/306/11.

Literatura

- [1] Malina G. Wielofazowa migracja zanieczyszczeń ropopochodnych w strefie aeracji i saturacji. *Inż Ochr Środow.* 1998;1(1):85-105.
- [2] Jabłońska B. Sorption of phenol on rock components occurring in mine drainage water sediments. *Int J Miner Process.* 2012;104-105:71-79. DOI: 10.1016/j.minpro.2011.12.008.
- [3] Zadroga B, Olańczuk-Neyman K. Ochrona i rekultywacja podłoża gruntowego: aspekty geotechniczno-budowlane. Gdańsk: Wyd Politechniki Gdańskiej; 2001.
- [4] Minnesota. Light Non-Aqueous Phase Liquid Management Strategy, Guidance Document 2-02, Minnesota Pollution Control Agency, July 2010.
- [5] Newell CJ, Acree SD, Ross RR, Huling SG. Light Nonaqueous Phase Liquids, Ground Water Issue. EPA/540/S-95/500. 1995.
- [6] Włodarczyk-Makula M, Janosz-Rajczyk M. Wymywanie WWA, AOX i metali ciężkich z mieszaniny gleby i osadów ściekowych. *Inż Ochr Środow.* 2006;9(4):409-420.
- [7] Korzeniowska-Rejmer E, Izdebska-Mucha D. Ocena wpływu zanieczyszczeń ropopochodnych na uziarnienie i plastyczność gruntów spoistych. *Inż Ochr Środow.* 2006;9(1):89-103.
- [8] Nowak M, Kacprzak M, Grobelak A. Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi. *Inż Ochr Środow.* 2010;13(2):121-131.
- [9] Kacprzak M. Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych. Seria Monografie nr 128. Częstochowa: Wyd Politechniki Częstochowskiej; 2007.
- [10] Hernández-Espriú A, Martínez-Santos P, Sánchez-León E, Marín L.E. Free-product plume distribution and recovery modeling prediction in a diesel-contaminated volcanic aquifer. *Phys Chem Earth.* 2012;37-39:43-51. DOI:10.1016/j.pce.2010.12.007.
- [11] Dippenaar MA, Sole MD, Van Rooy JL, du Toit GJ, Reynecke JL. Determining actual LNAPL plume thickness: review and case study in a fractured aquifer. *Bull Eng Geol Environ.* 2005;64:347-360. DOI: 10.1007/s10064-005-0278-5.
- [12] Charbeneau RJ. LNAPL Distribution and Recovery Model. Distribution and Recovery of Petroleum Hydrocarbon Liquids in Porous Media. Vol. 1. API Publication 4760. Washington, DC.: API Publications; 2007.
- [13] Lenhard RJ, Parker JC. Estimation of free hydrocarbon volume from fluid levels in monitoring wells. *Ground Water.* 1990;28(1):57-67. DOI:10.1111/j.1745-6584.1990.tb02229.x.
- [14] Golder Associates Ltd. Report on guidance on assessment of light non-aqueous phase liquid mobility for site classification purposes in British Columbia. Report Submitted to BC Ministry of Environment. October 9, 2008. 46 p. (no. 08-1436-0016).
- [15] USEPA. How to effectively recover free product at leaking underground storage tank sites: A guide for state regulators. EPA 510-R-96-001. 1996.
- [16] Aral MM, Liao B. Effect of groundwater table fluctuations on LNAPL thickness in monitoring wells. *Environ Geol.* 2002;42:151-161. DOI: 10.1007/s00254-001-0485-8.
- [17] Kemplowski MW, Chiang CY. Hydrocarbon thickness fluctuations in monitoring Wells. *Ground Water* 1990;28:244-252. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1990.tb02252.x.
- [18] Farr AM, Houghtalen RJ, McWhorter DB. Volume estimation of light nonaqueous phase liquids in porous media. *Ground Water.* 1990;28(1):48-56. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1990.tb02228.x.
- [19] Marinelli F, Durnford DS. LNAPL thickness in monitoring wells considering hysteresis and entrapment. *Ground Water.* 1996;34(3):405-414. DOI: 10.1111/j.1745-6584.1996.tb02021.x.

IMPACT OF THE WATER TABLE FLUCTUATIONS ON THE DIFFERENCE BETWEEN APPARENT AND ACTUAL LNAPL THICKNESS

Institute of Environmental Engineering, Czestochowa University of Technology

Abstract: The actual LNAPL thickness on the groundwater table is always different from the apparent LNAPL thickness. This difference depends on the properties of soil and the amount and properties of LNAPL. Additional factors influencing the difference between apparent and actual thicknesses are the hydraulic head fluctuations. The major objectives of this study became to investigate the impact of hydraulic head fluctuations on the measured apparent and actual LNAPL thicknesses. Obtained results show that when the hydraulic head decreases, the apparent LNAPL thickness increases. Instead, when the hydraulic head rises, the apparent LNAPL thickness decreases, and the actual thickness increases. The results affirm that hydraulic head fluctuations complicate considerably the estimation of the mobile LNAPL volume on the base of the apparent LNAPL thickness.

Keywords: LNAPL, actual thickness, apparent thickness, hydraulic head, groundwater table

