

Agnieszka BARAN<sup>1</sup> i Jerzy WIECZOREK<sup>1</sup>

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

### ASSESSMENT OF RISK ASSOCIATED WITH HEAVY METALS CONTENT IN SOIL IN THE COUNTY OLKUSZ (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<sup>-1</sup> 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

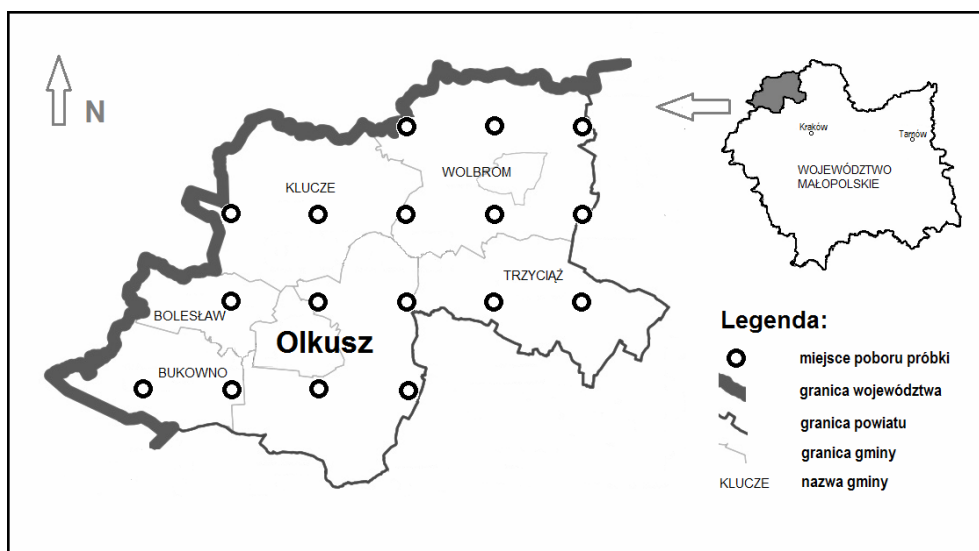
Badania prowadzono na terenie Polski Południowej w północno-zachodniej części województwa małopolskiego w powiecie olkuskim (rys. 1). Powiat ten zajmuje powierzchnię 618 km<sup>2</sup>. Powiat olkuski graniczy z trzema powiatami, należącymi do województwa małopolskiego (chrzanowski, miechowski, krakowski ziemski), oraz z pięcioma powiatami, należącymi do województwa śląskiego (Będzinem, Jaworzniem,

<sup>1</sup> 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 cm<sup>3</sup> mieszaniny (1:3 v/v) stężonych kwasów HCl i HNO<sub>3</sub> (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 cm<sup>3</sup>. 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 skryningowy - 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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 <sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> 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

