

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

## ZAWARTOŚĆ CYNKU W RÓŻNYCH ELEMENTACH ŚRODOWISKA W STREFIE POTENCJALNEGO ODDZIAŁYWANIA CYNKOWNI

### CONTENT OF ZINC IN THE DIFFERENT ELEMENTS OF THE ENVIRONMENT IN ZONE OF POTENTIAL IMPACT GALVANIZING

**Abstrakt:** Celem badań było określenie tła geochemicznego oraz stopnia bioakumulacji cynku w różnych elementach środowiska w strefie potencjalnego oddziaływania cynkowni. W rejonie cynkowni pobrano do analiz 19 próbek wierzchniej warstwy gleby (0÷10 cm) oraz 19 próbek części nadziemnych roślin. Ponadto zawartość cynku oznaczono w próbkach osadów dennych (18 próbek) pobranych z jeziora Sarcze, znajdującego się w pobliżu cynkowni, oraz w tkance mięśniowej ryb (4 próbki). Wyznaczone tło zawartości cynku w glebach narażonych na potencjalne oddziaływanie cynkowni wynosi średnio 53,7 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Oznacza to, że obecnie nie występują zanieczyszczenia gleb tym metalem na badanym terenie. Również inne elementy środowiska (rośliny, osady denne, ryby) w większości charakteryzowały się małą zawartością tego metalu. Istnieje duże prawdopodobieństwo zanieczyszczenia cynkiem środowiska w okolicy cynkowni przy dużej emisji związków tego metalu przez zakład. Wpływ na to ma przewaga na badanym obszarze gleb kwaśnych (46%) i bardzo lekkich (83%) o stosunkowo małej zawartości C-organicznego.

**Słowa kluczowe:** cynk, cynkownia, akumulacja Zn, gleba, roślina, osady denne, ryby

W krajach o wysokim stopniu industrializacji środowisko przyrodnicze jest nieustannie narażone na negatywne oddziaływanie emisji przemysłowych, które w znacznym stopniu przyczyniają się do zanieczyszczenia gleb i innych jego elementów. Cynk jest składnikiem wielu związków emitowanych do środowiska, a takie związki, jak: ZnCl<sub>2</sub>, ZnO, pył i popiół cynkowy, są głównymi składnikami zanieczyszczeń wytwarzanych przez cynkownie. Nadmierne emisje przemysłowe cynku mogą przyczynić się m.in. do poważnego zanieczyszczenia gleb tym metalem. Cynk jest jednym z bardziej ruchliwych metali w glebie. Ze względu na dobrą rozpuszczalność związków, w których występuje, jego przyswajalność przez rośliny jest duża, a związane z tym ryzyko przechodzenia do łańcucha żywieniowego znaczące [1-3]. Decydujący wpływ na rozpuszczalność cynku, a tym samym na jego biodostępność, ma wzrost kwasowości gleby. Należy zaznaczyć, że toksyczność cynku dla organizmów roślinnych jest znacznie mniejsza niż innych metali ciężkich, np. ołowiu czy kadmu, i w praktyce poza obszarami silnie zanieczyszczonymi cynkiem nie obserwuje się toksycznego działania tego metalu. Jednak z drugiej strony uważa się, że cynk jest pierwiastkiem, którego nadmiar w glebie oraz związany z tym wzrost jego zawartości w roślinach jest szkodliwy przede wszystkim dla roślin, a nie dla zwierząt i ludzi, dla których rośliny te stanowią pożywienie [4, 5]. Duża ruchliwość cynku sprawia, że w większości gleb podlega on wyługowaniu, szczególnie jest to widoczne w glebach bardzo lekkich i lekkich [6]. Biorąc pod uwagę znaczenie cynku jako składnika pokarmowego dla roślin oraz łatwe wchodzenie cynku do łańcucha pokarmowego,

<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, rrwiecz@cyf-kr.edu.pl

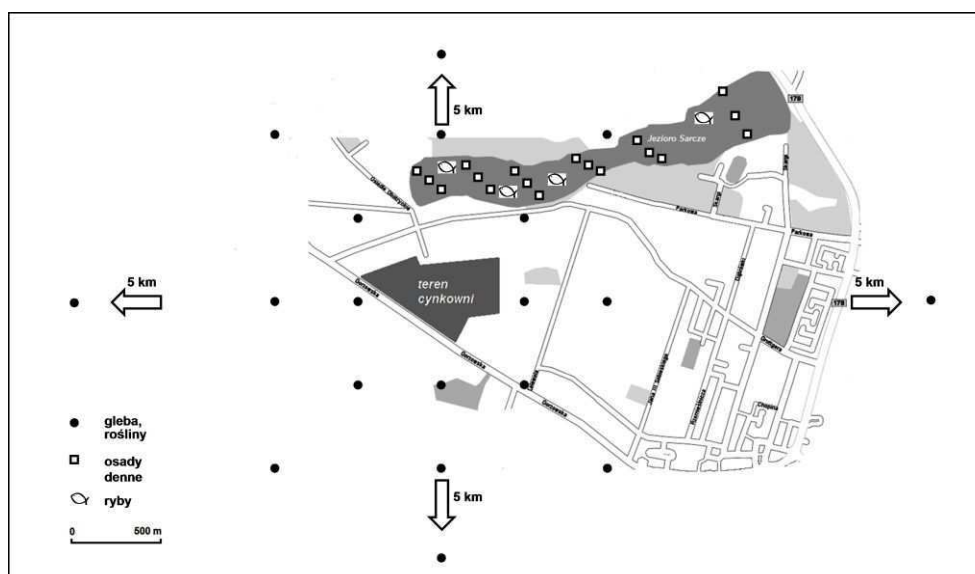
zrozumiąły jest fakt szerokiego i interdyscyplinarnego zainteresowania się występowaniem i mobilnością cynku w środowisku przyrodniczym.

Celem badań było określenie tła geochemicznego oraz stopnia bioakumulacji cynku w różnych elementach środowiska w strefie potencjalnego oddziaływania cynkowni.

### Material i metody

Badania terenowe przeprowadzono w lipcu 2010 r. na terenie gminy Trzcianka, w rejonie potencjalnego oddziaływania wybudowanej cynkowni, w której produkcja do końca 2011 r. nie została rozpoczęta. Zgodnie z Decyzją środowiskową [7], projektowana roczna wielkość produkcji zakładu, prowadzonej metodą cynkowania ogniowego, będzie wynosić od 25 000 do 40 000 Mg stali, przy maksymalnej wydajności sięgającej  $10 \text{ Mg} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Gmina Trzcianka leży w północno-zachodniej części Wielkopolski, na pograniczu Pojezierza Wałeckiego i Pradoliny Nadnoteckiej, w powiecie czarnkowsko-trzcianeckim. Jest to teren o dużych walorach przyrodniczo-turystycznych, którego ponad 50% powierzchni zajmują lasy, a zachodnią i środkową część urozmaicają liczne jeziora. Wschodni rejon gminy, oddalony o niecałe 10 km od inwestycji, należy do obszaru Natura 2000 [8].



Rys. 1. Schemat lokalizacji miejsc pobrania próbek terenu wokół cynkowni w Trzciance

Fig. 1. Scheme of sampling location of the area around the zinc factory in Trzcianka

Do badań pobrano próbki wierzchniej warstwy gleby (0÷10 cm), a także części nadziemnych roślin jedno- i dwuliściennych z 19 punktów (rys. 1) oddalonych od środka terenu cynkowni o 0,5, 1 i 5 km w stronę głównych kierunków geograficznych (N, E, S, W) oraz położonych w odległości 0,7 i 1,4 km w kierunkach pośrednich pierwszego stopnia

(NE, SE, SW, NW). Ponadto pozyskano do badań ryby (tkanka mięśniowa od 4 osobników) i osad denny (18 próbek) z jeziora Sarcze, znajdującego się w pobliżu zakładu. Miejsca pobrania próbek lokalizowano przy użyciu odbiornika satelitarnego GPSMap 62s.

W zgromadzonym materiale glebowym wykonano oznaczenia podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych: skład granulometryczny (metoda Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego), odczyn (potencjometrycznie w zawiesinie 1 mol · dm<sup>-3</sup> KCl) i zawartość C-organicznego (metoda Tiurina). W celu określenia całkowitej zawartości cynku materiał glebowy oraz osady denne roztwarzano w mieszaninach kwasów HNO<sub>3</sub> i HClO<sub>3</sub> (3:2), próbki roślin mineralizowano „na sucho” w temp. 450°C przez 12 godzin, a otrzymany popiół rozpuszczano przy użyciu kwasu azotowego(V) (1:2), natomiast tkankę mięśniową ryb mineralizowano w piecu mikrofalowym Multiwave 3000 firmy Anton Paar w mieszaninie stężonych HNO<sub>3</sub> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (odpowiednio 7 i 2 cm<sup>3</sup>). W tak uzyskanych przesączach oznaczano zawartość cynku metodą ICP-OES przy użyciu aparatu Optima 7300 DV firmy Perkin Elmer. Analizy chemiczne wykonywano w trzech powtórzeniach. Opracowanie statystyczne wyników wykonano za pomocą pakietu Statistica 10.

### Wyniki, ich omówienie i analiza

Parametry statystyczne dotyczące właściwości badanych gleb przedstawiono w tabeli 1. W okolicach cynkowni przeważały gleby o odczynie kwaśnym (46%), następnie lekko kwaśnym (23%) i bardzo kwaśnym (19%). Gleby o odczynie obojętnym stanowiły jedynie 12%. Analiza składu granulometrycznego wykazała, że aż 83% gleb to gleby bardzo lekkie, a pozostałe 17% stanowią gleby lekkie. Zawartość węgla organicznego w badanych glebach była zdecydowanie bardziej zróżnicowana niż wcześniej przedstawione parametry i mieściła się od 5,3 do 42,2 g · kg<sup>-1</sup> s.m. Również zawartość cynku w próbkach glebowych była znacząco zróżnicowana, o czym świadczy duża wartość współczynnika zmienności, wynosząca 80%. Oznaczone ilości tego metalu oscylowały pomiędzy 14,6 a 228,1 mg Zn · kg<sup>-1</sup> s.m. Średnia zawartość cynku wynosiła 53,7 mg, zaś mediana jedynie 31,5 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Sugeruje to istnienie w badanej próbce 19 gleb silnie prawostronnie skośnego rozkładu częstości występowania zawartości cynku, co przyczynia się do zawyżania wartości średniej arytmetycznej w analizowanym zbiorze danych.

Cynk należy do grupy pierwiastków powszechnie występujących w skorupie ziemskiej, jego średnia zawartość w glebach waha się od 30 do 125 mg · kg<sup>-1</sup> [1]. Duża zawartość cynku w glebie negatywnie wpływa na jej właściwości. Przy zawartości cynku powyżej 100 mg Zn · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby ograniczane są procesy nityfikacyjne, a w przypadku gdy jego ilości przekraczają 1000 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. gleby, wpływa on negatywnie na większość procesów mikrobiologicznych [9]. Według badań innych autorów [4], toksyczne działanie cynku na rośliny, w zależności zarówno od ich gatunku, jak i właściwości gleby, pojawia się przy zawartości 100÷500 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Z przebadanych 19 próbek wierzchniej warstwy gleby tylko 16% zawierało więcej niż 100 mg Zn · kg<sup>-1</sup> s.m. Oceniając zaś otrzymane wyniki zgodnie z propozycją opracowaną przez zespół pracowników IUNG w Puławach [10], wyróżniającą 6-stopniową klasyfikację gleby pod względem zawartości metali ciężkich, z równoczesnym uwzględnieniem jej odczynu oraz składu

granulometrycznego, 75% badanych gleb wykazywało naturalną (stopień 0) zawartość cynku, 8% podwyższoną (stopień I), a 17% było słabo zanieczyszczonych (stopień II). Natomiast zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów gleby i standardów jakości ziemi [11] gleby grupy B, tj. m.in. użytków rolnych, gruntów leśnych oraz zadrzewionych i zakrzewionych czy nieużytków, uznaje się za zanieczyszczone, gdy stężenie cynku przekracza  $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ . Spośród przebadanych gleb w żadnym przypadku nie stwierdzono przekroczenia powyższej wartości granicznej (tab. 1).

Tabela 1

Wybrane właściwości fizyczno-chemiczne wierzchniej warstwy gleb z rejonu cynkowni w Trzciance

Table 1

Selected physico-chemical properties of the top layer of soil from the area of zinc factory in Trzcianka

Parametr statystyczny/ Statistical parameter	Frakcja < 0,02 mm/ Fraction < 0.02	Odczyn/ Reaction	C-organiczny/ C-organic	Cynk/ Zinc
	[%]	pH <sub>KCl</sub>	[g · kg <sup>-1</sup> s.m.]	[mg · kg <sup>-1</sup> s.m.]
Minimum	3	4,06	5,3	14,6
Maksimum	15	6,98	42,2	228,1
Średnia/Mean	8	5,41	19,2	53,7
Mediana/Median	7	5,25	15,4	31,5
Współczynnik zmienności [%]/ Coefficient of variation [%]	41	16	41	80

Na badanym terenie przeważają gleby lekkie o kwaśnym odczynie i relatywnie małej zawartości C-organicznej (tab. 1). W przypadku emisji znacznych ilości cynku do środowiska, np. w wyniku prowadzenia działalności produkcyjnej cynkowni, nagłej awarii itp., istnieje duże ryzyko przedostania się tego metalu do łańcucha pokarmowego.

Tabela 2

Zawartość cynku w roślinach, tkance mięśniowej ryb oraz osadach dennych z rejonu cynkowni w Trzciance [mg · kg<sup>-1</sup> s.m.]

Table 2

Content of zinc in plants, the muscle tissue fish and bottom sediments from the region of zinc factory in Trzcianka [mg · kg<sup>-1</sup> s.m.]

Parametr statystyczny/ Statistical parameter	Rośliny/Plants (n = 19)		Ryby/Fish (n = 4)	Osad denny/ Bottom sediments (n = 18)
	Jednoliścienne/ Monocots	Dwuliścienne/ Dicotyledons		
Minimum	14,6	13,1	23,0	11,8
Maksimum	58,6	93,1	28,4	283,0
Średnia/Mean	34,1	44,7	25,9	46,0
Mediana/Median	33,2	39,1	26,5	30,8
Współczynnik zmienności [%]/ Coefficient of variation [%]	35	46	10	108

W tabeli 2 podano zawartość cynku w innych próbkach środowiskowych niż gleba, pobranych w sąsiedztwie cynkowni. W próbkach roślin mieściła się ona w przedziale od 14,6 do 58,6 mg (jednoliścienne) oraz od 13,1 do 93,1 mg (dwuliścienne) przy wartościach średnich wynoszących odpowiednio 34,1 oraz 44,7 mg Zn · kg<sup>-1</sup> s.m. Koncentracja cynku w roślinach poniżej 20 mg najczęściej oznacza jego niedobór, natomiast powyżej 100 mg

może być toksyczna dla roślin wrażliwych [4, 12]. Jednak należy pamiętać, że zależy ona od fazy rozwojowej oraz rodzaju analizowanego organu rośliny [13]. Zdecydowana większość badanych roślin zawierała ilości cynku wystarczające do zaspokojenia ich potrzeb fizjologicznych.

W celu oceny stopnia i kierunku mobilności cynku w roślinach obliczono współczynniki bioakumulacji. Wartość *współczynnika bioakumulacji* (WB) odzwierciedla zdolność roślin do pobierania cynku z gleby oraz informuje o przemieszczeniu się tego metalu z roztworu glebowego do części nadziemnych rośliny [12, 14]. Wskaźnik ten jest stosunkiem zawartości metalu w roślinie do jego ilości w glebie. W przypadku roślin jednoliściennych wartość współczynnika bioakumulacji wyniosła średnio 0,63 (0,26÷1,01), zaś dwuliściennych 0,83 (0,41÷0,89). Zgodnie z wytycznymi przedstawionymi przez Kabatę-Pendias i Pendias [15], oceniając stopień bioakumulacji cynku, wykazano średnią jego akumulację (WB 0,1-1) w roślinach. Ponadto wykazano, że parametr ten dla roślin dwuliściennych przyjmował większe wartości w porównaniu do roślin jednoliściennych. Uzyskane wyniki świadczą o większej zdolności przechodzenia cynku z gleby do roślin dwuliściennych niż jednoliściennych.

Analizując zawartość cynku w pozostałych próbkach środowiskowych, z reguły nie stwierdzono nadmiernych jego ilości (tab. 2). Mediana zawartości cynku w próbkach osadów dennych z jeziora Sarcze wynosiła 30,8 mg przy wahaniach od 11,8 do 283,0 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Wartość przeciętna była wyraźnie niższa od wartości uznawanej za tło geochemiczne, wynoszącej 48 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. [16]. Tylko w jednej próbce osadów dennych wykazano średnie zanieczyszczenie tym metalem (klasę II). Zawartość cynku w rybach wykazywała niewielkie zróżnicowanie (tab. 2). Stwierdzone zawartości (23,0÷28,4 mg · kg<sup>-1</sup> s.m.) nie odbiegały od danych z piśmiennictwa naukowego, według których zawartość cynku w organizmach wodnych wynosi średnio od 6 do 64 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. [17]. W badaniach innych autorów stwierdzono, że poszczególne narządy ryb różnią się zdolnością do kumulowania cynku, najniższe zawartości tego metalu zaobserwowano w tkance mięśniowej (24÷26 mg · kg<sup>-1</sup> s.m.) [18].

## Wnioski

1. Wyznaczone tło zawartości cynku w glebach narażonych na potencjalne oddziaływanie cynkowni wynosi średnio 53,7 mg · kg<sup>-1</sup> s.m. Oznacza to, że obecnie nie występują zanieczyszczenia gleb tym metalem na badanym terenie. Również inne elementy środowiska (rośliny, osady dennie, ryby) w większości charakteryzowały się małą zawartością tego metalu.
2. Istnieje duże prawdopodobieństwo zanieczyszczenia cynkiem środowiska w okolicy cynkowni przy dużej emisji związków tego metalu przez zakład. Wpływ na to ma przewaga na badanym obszarze gleb kwaśnych (46%) i bardzo lekkich (83%) o stosunkowo małej zawartości C-organicznego.

## Literatura

- [1] Kabata-Pendias A. Zesz. Nauk. Komit. „Człowiek i Środowisko” PAN. 2002;33:11-18.
- [2] Broadley MR, White PJ, Hammond JP, Zelko I, Lux A. New Phytol. 2007;173(4):677-702
- [3] Baran A. Proc. ECOpole. 2011;5(1):156-160.

- [4] Alloway BJ. Zinc in soils and crop nutrition. IZA Publications. Brussels: International Zinc Association; 2004. <http://www.zinc-crops.org>.
- [5] Baran A, Jasiewicz C, Klimek A. Proc ECOpole. 2008;2(2):417-422.
- [6] Spiak Z, Romanowska M, Radoła J. Zesz Probl Post Nauk Roln. 2000;471:1125-1134.
- [7] Decyzja środowiskowa 2009. [www.bip.trzcianka.pl/trzciankam/zasoby/files/urząd\\_miejski\\_trzcianki/ochrona\\_srodowiska/17\\_06\\_09\\_joskin\\_cynkownia/decyzja\\_srodowiskowa\\_z\\_raportem.doc](http://www.bip.trzcianka.pl/trzciankam/zasoby/files/urząd_miejski_trzcianki/ochrona_srodowiska/17_06_09_joskin_cynkownia/decyzja_srodowiskowa_z_raportem.doc)
- [8] Gmina Trzcianka 2011. (strona internetowa) [www.trzcianka.pl](http://www.trzcianka.pl)
- [9] Indeka L, Karaczun ZM. Zesz Nauk Komit „Człowiek i Środowisko” PAN. 2002;3:197-201.
- [10] Kabata-Pendias A, Piotrowska M, Motowicka-Terelak T, Terelak H, Witek T. Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Puławy: IUNG; 1993;P(53):1-20.
- [11] Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów gleby i standardów jakości ziemi. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [12] Stanisławska-Głubiak E, Korzeniowska J. Kryteria oceny toksyczności cynku dla roślin. Puławy: IUNG-PIB; 2005;107:12.
- [13] Cakmak I. Plant Soil. 2008;302:1-17.
- [14] Stanisławska-Głubiak E, Korzeniowska J. Electronic J of Polish Agricultural Universities. 2005;8(4). <http://www.wjpau.media.pl/volume8/issue4/art-25.html>
- [15] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [16] Bojakowska I, Sokołowska G. Przegląd Geol. 1998;46(1):49-54.
- [17] Jeng SS, Wang JT, Sun LT. Comp Biochem Physiol Part B. 1999;122:461-468.
- [18] Wyszowska B, Bielawski L, Falandysz J. Zesz Nauk Komit „Człowiek i Środowisko” PAN. 2002;3:521-528.

## CONTENT OF ZINC IN THE DIFFERENT ELEMENTS OF THE ENVIRONMENT IN ZONE OF POTENTIAL IMPACT GALVANIZING

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

**Abstract:** The aim of the study was to determine the geochemical background and level of zinc bioaccumulation in the different elements of the environment in the zone of the potential impacts of zinc factory. In the area of zinc factory were collected for analysis 19 samples the top soil layer (0-10 cm) and 19 samples of aboveground parts of plants. In addition, the zinc content was determined in samples of bottom sediments (18 samples) taken from the lake Sarcze near the zinc factory and in the muscle tissue of fish (4 samples). Determined geochemical background content of zinc in soils exposed to the potential impact of zinc factory plant is approximately  $53.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$  This means that now not performing soil pollution including metals in the examined area. Also, other elements of the environment (plants, sediment, fish) in the majority were characterized by low content of this metal. There is a high probability of contamination of the environment around zinc factory in the high emission of compounds of this metal by the factory. Effects on it has advantages in the area of acid soils (46%) and very light (83%) with a relatively low content of C-organic.

**Keywords:** zinc, zinc factory, accumulation of Zn, soil, plants, bottom sediment, fish