

Formy biodostępne Cd, Cu, Pb, Zn w osadach den dolin zachodniej części Wyżyny Lubelskiej

Bio-available forms of Cd, Cu, Pb and Zn in the sediments of valley bottoms in the western part of the Lublin Upland

Andrzej Plak¹, Wojciech Zglobicki², Lesia Lata¹, Małgorzata Telecka²

¹Zakład Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin, aplak@umcs.pl

²Zakład Geologii i Ochrony Litosfery, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Zarys treści: W pracy badano zawartość form biodostępnych Cd, Cu, Pb i Zn w próbkach pobranych z den dolin zachodniej części Wyżyny Lubelskiej. Analizowano 55 próbek osadów na obszarach o różnym nasileniu antropopresji. Najwyższy udział form biodostępnych w zawartości całkowitej metali ciężkich stwierdzono w osadach równi zalewowych na terenach zurbanizowanych i przemysłowych. Ta prawidłowość była najbardziej czytelna w przypadku cynku, gdyż udział form biodostępnych był 5–6 razy większy w porównaniu do pozostałych typów profili. Dla miedzi wskaźnik ten wyniósł maksymalnie 45%, dla kadmu 30%. Zawartość bezwzględna form biodostępnych wykazywała wysoką korelację z zawartością całkowitą, zwłaszcza w przypadku miedzi. Występowała również istotna statystycznie korelacja z zawartością substancji organicznej, zawartością frakcji piaszczystej (Zn) i ilastej (Pb i Zn). Akumulacja metali ciężkich (Cd, Cu, Pb i Zn) w formach biodostępnych w badanych osadach jest wypadkową wielu czynników, wśród których trudno jednoznacznie wskazać ten decydujący. Otrzymane wyniki wskazują jednak na związek zawartości form biodostępnych z intensywnością presji antropogenicznej – najwyższy udział tych form stwierdzono na terenach miejskich i przemysłowych. Istotny był również wpływ położenia geomorfologicznego profilu.

Słowa kluczowe: aluwia, formy biodostępne, metale ciężkie

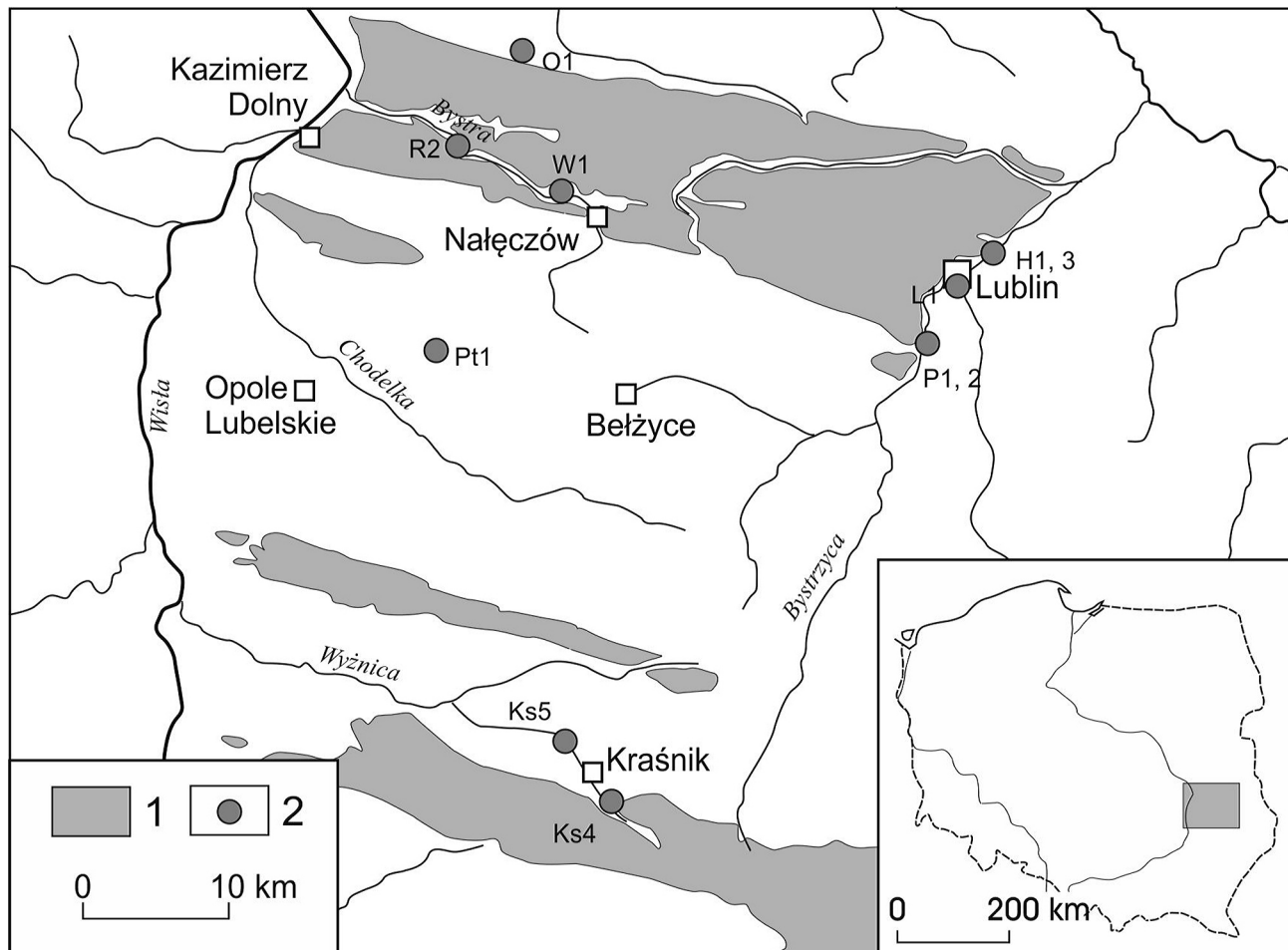
Abstract: This study was concerned with the content of bio-available forms of Cd, Cu, Pb and Zn in samples collected from the valley bottoms in the western part of the Lublin Upland. Analysis was carried out for 55 samples of sediments located at sites with various degrees of anthropogenic pressure. The highest percentage of bio-available forms was found in flood plains located in urban and industrial areas. This pattern was mostly pronounced in the case of bio-available zinc: its content in the sediments in industrial areas was 5 to 6 times higher than in the other types of profiles. For copper, this indicator reached a maximum of 45%, for cadmium 30%. The absolute bio-available form content showed a high correlation with the total content, particularly for copper. There was also a significant correlation with organic matter content, sand fraction content (Zn) and clay fraction content (Pb and Zn). The accumulation of the bio-available forms of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in the sediments under study is a result of many factors. The study findings indicate, however, a correlation between the content of bioavailable forms and the intensity of geochemical pressure – the highest percentage of these forms was found in urban and industrial areas. Geomorphic location of the profile was also an important factor.

Key words: alluvia, bio-available forms, heavy metals

Wstęp

Działalność człowieka, przede wszystkim przemysłowa, prowadzi do wzrostu koncentracji metali ciężkich w środowisku, m.in. Cd, Cu, Pb, Zn. Źródłem skażenia gleb i osadów metalami ciężkimi jest przemysłowa dzia-

łalność człowieka (opad pyłów atmosferycznych, spływ ścieków), transport oraz rolnictwo – stosowanie nawozów mineralnych i środków ochrony roślin. Dna dolin rzecznych stanowią miejsce szczególnej koncentracji zanieczyszczeń (Ciszewski 1987, Bojakowska 1994, Zglobicki 2008, Shan i in. 2010).



Ryc. 1. Położenie badanych profili
1 – obszary lessowe, 2 – profile

Fig. 1. Location of analyzed profiles
1 – loess areas, 2 – profiles

Zawartość metali śladowych, zwłaszcza takich pierwiastków, jak ołów, miedź, cynk czy kadm, w glebach den dolin można traktować jako wskaźnik intensywności wpływu człowieka na lokalne środowisko, z drugiej strony jako wskaźnik czystości środowiska czy jakości środowiska, w którym żyje człowiek. Ważnym aspektem charakteryzującym obecność metali ciężkich w utworach powierzchniowych jest ich bioprzyswajalność i szybkość migracji w obrębie profilu. Analiza specyficjna wykorzystująca selektywne czynniki ekstrakcyjne pozwala oznaczyć różne formy występowania metali śladowych w glebach (całkowite, bioprzyswajalne itp.), co ma ogromne znaczenie z punktu widzenia ekologicznego czy przy ocenie ryzyka skażenia gleb metalami śladowymi (Dube i in. 2001, Mocek i in. 2012). Z ogólnej zawartości metali ciężkich w glebie często bowiem tylko niewielka ilość jest pobierana przez rośliny lub migruje do wód gruntowych (Kabata-Pendias, Pendias 1999, Niesiobędzka 2000, Mi-gaszewski, Gałuszka 2007).

Celem pracy była ocena zawartości oraz uwarunkowań występowania form biodostępnych Cd, Cu, Pb i Zn w glebach wytworzonych z osadów wybranych den dolin zachodniej części Wyżyny Lubelskiej (ryc. 1). Lokalizacja

punktów badawczych odzwierciedlająca różne położenie geomorfologiczne oraz natężenie antropopresji (obszary rolnicze, obszary miejskie i przemysłowe) pozwoliła ocenić poziom zanieczyszczenia metalami śladowymi oraz udział mobilnych form Cu, Cd, Zn, Pb. W celach porównawczych analizowano również trzy profile osadów stokowych, położone w dnach suchych dolin. Umożliwiło to ocenę wpływu człowieka na zawartość form biodostępnych w osadach.

Material i metody

Do badań wytypowano 11 stanowisk, zróżnicowanych zgodnie z założonymi celami badawczymi. Profile aluwialne zlokalizowano w obrębie równi zalewowych rzek odwadniających centralną i zachodnią część Wyżyny Lubelskiej: Bystrzyca, Bystrej, Wyżnica, Kurówki. Profile pogrupowano ze względu na intensywność antropopresji: presja wysoka – oddziaływanie miast i przemysłu (H1, Ks5, L1, Pt1) oraz presja niska – rolnictwo (O1, P1, R2, W1). Profile osadów stokowych (H3, Ks4, P2) pobrano z den suchych dolin uchodzących do badanych dolin rzecznych. Położone były one na terenach rolniczych. Ana-

lizowano profile do głębokości 50 cm, a próby pobierano z kolejnych warstw o miąższości 10 cm. Łącznie analizę zawartości form biodostępnych wykonano dla 55 prób.

W próbach przeprowadzono pojedynczą analizę specjacyjną, wydzielając formy Pb, Cu, Cd i Zn dostępne dla roślin przy użyciu metody Lindsay, Norvell (1978), mineralizacji próbek w celu oznaczenia zawartości całkowitej metali ciężkich dokonano wodą królewską, a oznaczono techniką AAS. W pracy wykorzystano dane dotyczące cech fizykochemicznych gleb (skład granulometryczny, pH w 1 M KCl, zawartość substancji organicznej) oraz zawartości całkowite metali pochodzące z publikacji Zgłobickiego (2008). Rozpatrywano zależności statystyczne pomiędzy zawartością form biodostępnych oraz cechami gleb (program Mathematica).

Charakterystyka profili

Profil H1 położony jest w obrębie równi zalewowej Bystrzycy (poniżej oczyszczalni w Hajdowie), w odległości 20 m od koryta. Profil Ks5 zlokalizowano w obrębie wału brzegowego Wyżnicy, poniżej Kraśnika, około 1,5 m nad lustrem wody. Profil L1 usytuowany jest w centrum Lublina, w obrębie wyraźnego rozszerzenia dna doliny Bystrzycy, znajduje się on kilkaset metrów od obecnego koryta. Profil Pt-1 leży w obrębie terasy zalewowej niewielkiego ciek (1 m od koryta), około 500 m poniżej byłych zakładów EDA w Poniatowej.

Profil O1 zlokalizowany jest w dnie doliny Kurówki, powyżej Końskowoli. Profil P1 usytuowano w obrębie rozległej równi zalewowej Bystrzycy w okolicy Prawiednik, około 100 m na zachód od koryta. Profil R2 położony jest w dnie doliny Bystrej (Rąblów), 20 m od koryta. Profil W1 zlokalizowano w obrębie równi zalewowej Bystrej, poniżej Wąwolnicy, 10 m od koryta rzeczne.

Profil H3 znajduje się w obrębie stożka napływowego suchej doliny rozcinającej lewe zbocze doliny Bystrzycy poniżej Hajdowa. Profil Ks4 zlokalizowano w dnie suchej doliny (uchodzącej do doliny Wyżnicy powyżej Kraśnika), u podnóża jej prawego stromego zbocza. Profil P2 usytuowano w dnie dolinki nieckowatej uchodzącej do doliny Bystrzycy (Prawiedniki). Dolinka rozcina stok opadający bardzo łagodnie ku zachodowi.

Badane utwory cechują się zróżnicowanym odczynem. Osady równi zalewowych na terenach miejskich i uprzemysłowionych wykazywały odczyn od obojętnego do zasadowego w zakresie od 6,6 do 7,81. Podobnie mało zróżnicowany odczyn, od słabo kwaśnego do obojętnego, w zakresie od 6,07 do 7,48, odnotowano w osadach budujących dna dolin na terenach rolniczych. Odczyn osadów stokowych wykazywał duże zróżnicowanie, od silnie kwaśnego o pH 2,48 do alkalicznego o pH 7,59. Badane utwory cechowały się zróżnicowaną zasobnością w próchnicę substancji organicznej. Powierzchniowe poziomy odznaczały się największą zawartością substancji organicznej (od 22,6 do 210,1 g kg⁻¹), która malała wraz z głębokością. Najniższe zawartości substancji organicznej stwierdzono w osadach stokowych, a najwyższe dla aluwii terenów miejskich i przemysłowych. Skład granulometryczny części ziemistych badanych utworów wykazuje duże zróżnicowanie (tab. 1). Osady budujące równie zalewowe charakteryzowały się wyższą zawartością piasku, natomiast w obrębie den dolin na obszarach rolniczych występowała nieznacznie wyższa zawartość frakcji koloidalnej. Generalnie jednak skład granulometryczny tych aluwii oraz osadów wypełniających dna suchych dolin był zbliżony.

Profile osadów pobranych z równi zalewowych na terenach miejskich i przemysłowych (H1, L1 i Pt1) reprezentują pyły gliniaste, zaś profil Ks5 należy do piasków gliniastych. Osady pobrane z den dolin na terenach rolni-

Tabela 1. Podstawowe cechy fizykochemiczne badanych profili (Zgłobicki 2008)

Table 1. Basic physicochemical characteristics of analyzed profiles (Zgłobicki 2008)

Profil	Udział frakcji piasku [2–0,05 mm]	Udział frakcji pyłowej [0,05–0,002 mm]	Udział frakcji iłowej [<0,002 mm]	pH 1M KCl	Zawartość subst. org. [%]
Aluwia na obszarach miejskich i przemysłowych					
H1	19–33	58–70	8–10	6,89–7,22	5,0–10,1
Ks5	34–83	15–56	2–10	6,84–7,32	7,7–15,8
L1	24–26	65–68	9–10	6,64–7,08	10,9–13,2
Pt1	31–43	49–60	8–11	7,01–7,81	1,5–21,0
Aluwia na terenach rolniczych					
O1	11–30	60–72	10–16	6,92–7,17	9,1–15,6
P1	15–31	59–72	10–15	6,87–7,09	4,4–16,2
R2	13–24	67–76	9–11	6,96–7,48	2,8–7,90
W1	22–29	62–68	9–10	6,07–6,39	1,7–9,80
Osady den suchych dolin					
H3	19–23	68–73	8–11	7,43–7,59	1,9–5,50
Ks4	20–26	65–70	9–10	7,34–7,59	1,5–2,90
P2	37–45	47–54	8–10	4,07–5,06	1,1–2,20

Tabela 2. Podstawowe dane statystyczne dotyczące zawartości całkowitej i form biodostępnych badanych pierwiastków

A – średnia geometryczna, B – mediana, C – wartość minimalna, D – wartość maksymalna

Table 2. Basic statistical data of total and bio-available content of studied elements

A – geometric mean, B – median, C – Minimum value, D – Maximum value

Profil	A							
	Formy ogólne [mg kg ⁻¹]				Formy biodostępne [mg kg ⁻¹]			
	Cd	Cu	Pb	Zn	Cd	Cu	Pb	Zn
Aluwia na terenach miejskich i przemysłowych								
H1	1,2	29,9	53,9	61,6	0,3	8,2	5,6	12,4
Ks5	0,4	4,7	36,2	58,6	0,1	3,2	6,9	34,6
L1	0,8	34,5	48,7	51,2	0,2	31,1	10,9	23,2
Pt1	1,6	124,2	46,9	53,7	0,4	45,6	4,2	10,8
Aluwia na terenach rolniczych								
O1	2,0	14,7	55,2	47,6	–	2,1	1,7	1,5
P1	–	8,0	20,5	30,2	–	2,5	1,6	1,0
R2	0,3	7,6	15,1	31,8	0,1	2,1	1,8	1,3
W1	–	7,1	7,4	35,2	–	1,9	1,8	1,9
Osady den suchych dolin								
H3	0,6	9,3	34,3	33,1	0,1	2,3	8,4	2,9
Ks4	0,4	58,8	10,0	19,5	–	1,3	0,9	0,5
P2	–	2,7	17,3	31,2	–	1,2	1,6	7,8
B								
Aluwia na terenach miejskich i przemysłowych								
H1	1,1	34,0	56,4	64,2	0,4	8,0	6,0	14,2
Ks5	0,4	4,4	37,6	59,7	0,1	3,5	7,6	51,3
L1	1,0	38,3	59,9	51,2	0,2	20,4	9,5	21,0
Pt1	1,0	123,0	42,0	60,8	0,4	51,8	3,3	16,4
Aluwia na terenach rolniczych								
O1	2,0	14,5	56,4	53,2	–	1,9	1,6	1,8
P1	–	7,0	20,4	29,2	–	2,4	1,8	0,9
R2	0,4	8,7	16,2	35,0	0,1	2,2	1,8	1,2
W1	–	7,0	7,5	33,0	–	1,9	1,8	2,0
Osady den suchych dolin								
H3	0,3	9,2	38,4	35,0	0,1	2,4	9,3	2,7
Ks4	0,4	71,9	9,4	17,4	0,1	1,4	0,9	0,3
P2	–	2,6	19,0	31,6	–	1,1	1,9	2,6
C								
Aluwia na terenach miejskich i przemysłowych								
H1	1,1	22,0	43,8	54,2	0,2	6,9	3,1	7,6
Ks5	0,3	3,9	23,2	53,0	0,1	2,4	3,8	9,8
L1	0,4	25,5	11,3	50,3	0,3	15,7	8,8	18,5
Pt1	1,0	7,9	12,7	33,4	0,1	2,8	2,6	1,7
Aluwia na terenach rolniczych								
O1	1,3	14,4	39,6	29,6	–	1,8	1,5	1,1
P1	–	6,3	13,7	25,0	–	1,9	0,8	0,5
R2	0,1	5,9	10,7	21,0	0,1	1,7	1,4	0,5
W1	–	5,7	3,9	23,7	–	1,4	1,0	0,5
Osady den suchych dolin								
H3	0,3	7,8	20,9	22,6	0,1	1,5	4,3	1,9
Ks4	0,3	22,0	7,5	16,5	0,1	1,1	0,7	0,3
P2	–	2,5	12,6	27,9	–	1,0	1,1	1,8
D								
Aluwia na terenach miejskich i przemysłowych								
H1	1,7	35,5	65,8	66,5	0,65	10,4	8,4	19,8
Ks5	0,5	6,0	46,7	61,0	0,3	4,2	9,3	52,3
L1	1,2	41,3	124,5	51,9	0,3	27,7	16,7	30,7
Pt1	6,9	1003,0	137,0	73,0	2,6	336,2	8,7	46,3
Aluwia na terenach rolniczych								
O1	2,8	15,3	68,4	55,8	–	2,6	1,9	1,9
P1	–	11,5	39,8	38,0	–	2,9	2,4	3,1
R2	0,5	9,2	17,8	37,7	0,2	2,4	2,2	2,7
W1	–	11,3	15,1	48,5	–	2,7	4,1	5,6
Osady den suchych dolin								
H3	6,0	11,2	69,5	39,0	0,1	2,9	18,7	6,4
Ks4	0,4	86,8	13,5	26,3	0,1	1,5	1,2	1,7
P2	–	3,1	21,3	34,7	–	1,4	2,0	4,0

„–” zawartość poniżej progu oznaczalności

czych to utwory pyłowe, gdzie dominują pyły gliniaste. W głębszych warstwach profili O1 i P1 wzrasta zawartość frakcji ilastej. W osadach dominuje frakcja pyłowa. Profil Ks4 budują pyły gliniaste, natomiast w profilu P2 pył gliniasty w głębszych warstwach przechodzi w osady gliniaste, glinę zwykłą.

Zawartość całkowita miedzi w analizowanych glebach wahała się od 1,81 do 100,3 mg kg⁻¹, ołowiu od 3,9 do 137 mg kg⁻¹, a cynku od 16,5 do 66,5 mg kg⁻¹ (tab. 2). Zawartość całkowita kadmu była niewielka, maksymalnie dochodziła do 6,9 mg kg⁻¹ (Zgłobicki 2008).

Wyniki i dyskusja

Pierwsiastkiem o najwyższej średniej zawartości całkowitej w badanych profilach jest cynk, następnie ołów, miedź i kadm (Zn > Pb > Cu > Cd). Podobna kolejność występuje dla form biodostępnych, przy czym mediana dla miedzi jest nieznacznie wyższa niż w przypadku ołowiu. Jedynie w odniesieniu do ołowiu mediana całkowitej zawartości ogólnej przekracza tło geochemiczne dla badanego obszaru (Zgłobicki i in. 2011).

Średnia zawartość miedzi w formie dostępnej dla roślin wyniosła od 1,2 do 45,6 mg kg⁻¹, ołowiu od 0,9 do 10,9 mg kg⁻¹, kadmu od wartości poniżej granicy oznaczalności do 0,4 mg kg⁻¹, a cynku od 0,5 do 34,6 mg kg⁻¹ (tab. 2). Profilowy rozkład koncentracji form dostępnych dla roślin w badanych aluwiach obszarów przemysłowych, rolniczych, a także osadów stokowych wykazywał nieuporządkowany charakter. W osadach równi zalewowych na terenach miejskich i przemysłowych zaznaczał się spadek zawartości tych form z głębokością (ryc. 2).

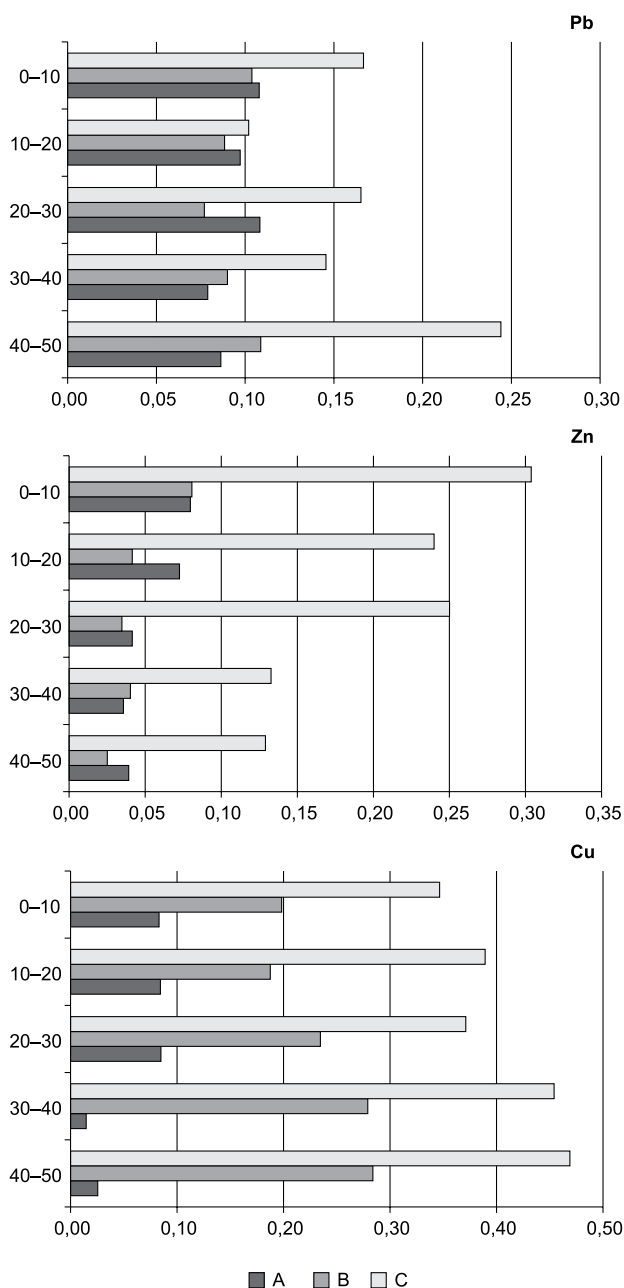
Największe stężenia miedzi odnotowano w profilu zlokalizowanym w sąsiedztwie zakładów EDA w Poniatowej, cynku w Hajdowie w dolinie rzeki Bystrzycy, a ołowiu w dolinie rzeki Kurówki w okolicach Kurowa i w dolinie Bystrzycy w Hajdowie (Zgłobicki 2008). Zawartość form ogólnych i dostępnych dla roślin oznaczonych pierwiastków była większa w osadach równi zalewowych na terenach miejskich i przemysłowych niż na terenach rolniczych. Najniższe koncentracje stwierdzono w osadach stokowych pozbawionych wyraźnych wpływów człowieka. Stosunkowo mobilne formy metali ciężkich miały wyraźnie antropogeniczne pochodzenie (tab. 3) wynikające z działalności przemysłowej.

W osadach równi zalewowych terenów miejskich i przemysłowych stwierdzono też najwyższy procentowy udział form biodostępnych w stosunku do ogólnej zawartości pierwiastków (tab. 3). Udział form biodostępnych cynku był tu 5–6 w razy większy w porównaniu do pozostałych profili. Dla miedzi wskaźnik ten wyniósł maksymalnie 45%, dla kadmu 30%. Najwyższy udział form biodostępnych wystąpił w profilu osadów budujących wał brzegowy Wyżnicy (Ks5), stosunkowo wysoki był również w osadach równi zalewowej Bystrzycy w Lublinie (L1).

Rozkład pionowy udziału form biodostępnych był zróżnicowany. W przypadku cynku występował spadek

udziału procentowego wraz ze wzrostem głębokości, najbardziej wyraźny dla profili z terenów miejskich i przemysłowych (ryc. 2). Dla ołowiu i miedzi taka zależność nie występowała, a uśredniony udział form biodostępnych w profilu pionowym wykazywał zazwyczaj niewielkie zmiany. W przypadku Cu obserwowano niewielki wzrost udziału form biodostępnych wraz z głębokością.

Wpływ położenia geomorfologicznego profilu na zawartość form biodostępnych był zróżnicowany. General-



Ryc. 2. Średni udział form biodostępnych Cu, Pb i Zn, a głębokość w profilach o różnym stopniu antropopresji

A – aluvia na terenach miejskich i uprzemysłowionych, B – aluvia na terenach rolniczych, C – osady stokowe

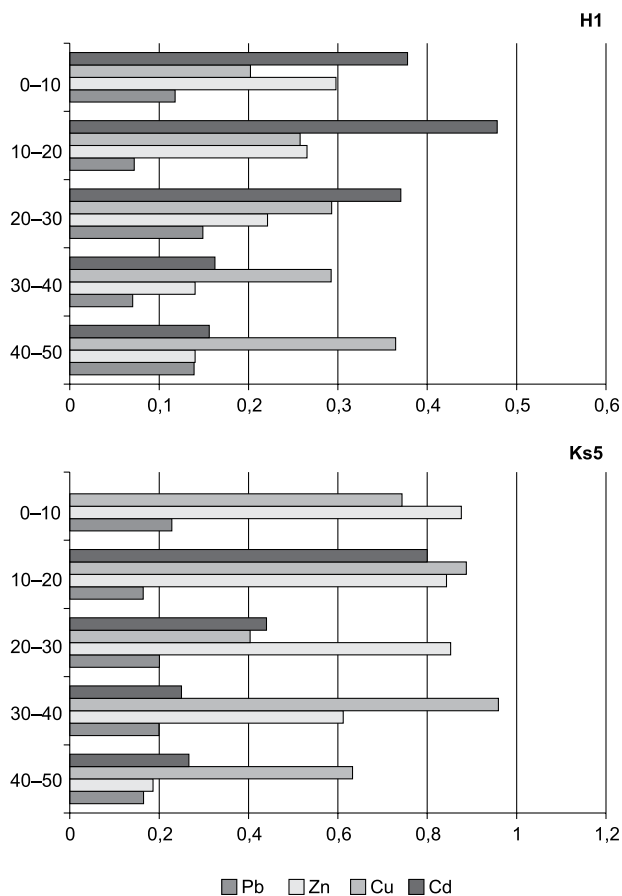
Fig. 2. Relation between the average contribution of bioavailable forms of Cu, Pb and Zn and depth in profiles of varied degree of anthropogenic pressure

A – alluvia of urban and industrial areas, B – alluvia of agricultural areas, C – colluvia

Tabela 3. Procentowy udział form biodostępnych w całkowitej zawartości pierwiastków

Table 3. Percentage content of bio-available forms in relation to the total content of elements

Rodzaj profilu	Cd	Cu	Pb	Zn
Aluwia na terenach miejskich i przemysłowych				
H1	28	27	10	20
Ks5	39	69	19	59
L1	25	61	22	45
Pt1	30	36	9	20
średnia	30	45	14	32
Aluwia na terenach rolniczych				
O1	0	14	3	3
P1	–	29	8	3
R2	25	28	11	4
W1	–	24	26	6
średnia	–	22	9	6
Osady den suchych dolin				
H3	18	24	24	9
Ks4	–	2	3	9
P2	–	43	9	9
średnia	–	16	9	5



Ryc. 3. Pionowy rozkład udziału form biodostępnych w zależności od położenia geomorfologicznego – wał brzegowy (Ks5), równia zalewowa (H1)

Fig. 3. Vertical distribution of bioavailable forms of Cu, Pb and Zn against the geomorphological location – levee (Ks5), floodplain (H1)

nie osady budujące wały brzegowe cechowały się wyższą zawartością form biodostępnych w porównaniu do profili zlokalizowanych na równi zalewowej, ale w większej odległości od koryta rzecznego (tab. 3). W osadach położonych blisko koryta rzecznego występował zazwyczaj szybszy spadek udziału form biodostępnych wraz ze wzrostem głębokości (ryc. 3).

Zawartość form biodostępnych wykazywała istotną statystycznie korelację z ogólną zawartością całkowitą, z zawartością substancji organicznej, zawartością frakcji piasku (Zn) oraz ilastej (Pb i Zn) (tab. 4). Korelacja wystąpiła także pomiędzy udziałem procentowym form biodostępnych i zawartością substancji organicznej (Cu i Zn) oraz zawartością różnych frakcji granulometrycznych (Cu). W zdecydowanej większości przypadków stwierdzono występowanie ujemnej korelacji pomiędzy udziałem form biodostępnych a głębokością pobrania próby. Związek ten jest charakterystyczny dla form mobilnych metali ciężkich antropogenicznego pochodzenia – najwyższe koncentracje form łatwo rozpuszczalnych czy dostępnych dla roślin występują w poziomach powierzchniowych. Ma to miejsce w pobliżu ciągów komunikacyjnych czy w bezpośrednim sąsiedztwie zakładów przemysłowych, gdzie oddziaływanie antropogeniczne jest szczególnie wyraźne (Kalembasa i in. 2008, Xinghui i in. 2011, Plak i in. 2012).

W środowisku glebowym metale śladowe charakteryzują się zróżnicowaną mobilnością. Ołów wiązany jest silnie przez substancje organiczne powierzchniowych warstw gleb i w nieznacznym stopniu ulega migracji w głąb profilu. Większą ruchliwością charakteryzuje się miedź, która wykazuje powinowactwo do substancji organicznej i minerałów ilastych, natomiast cynk stosunkowo łatwo przemieszcza się w głąb profilu mimo wiązania tego pierwiastka przez substancje organiczne oraz tlenki żelaza, glinu i manganu. Kadm należy do pierwiastków bardzo mobilnych w glebach, szczególnie tych charakteryzujących się kwaśnym odczynem pH 4,5–5,5 (Kabata-Pendias, Pendias 1999, Sipos i in. 2008, Dąbkowska-Naskręt, Różański 2009). Dla form dostępnych dla roślin powyższe tendencje nie były tak wyraźne. Korelacje tej formy z substancją organiczną czy zawartością iłu koloidalnego zaobserwowano jedynie dla miedzi, cynk korelował wyłącznie z substancją

Tabela 4. Współczynniki korelacji Pearsona dla zawartości form biodostępnych i wybranych cech fizykochemicznych badanych osadów

Table 4. Pearson indexes of correlation between bio-available content of Cu, Pb, Zn and selected physicochemical characteristics of analyzed sediments

Parametry	Cu	Pb	Zn
Zawartość ogólna	<u>0,99</u>	<u>0,51</u>	<u>0,58</u>
pH	0,06	0,18	0,07
Zawartość substancji organicznej	<u>0,52</u>	<u>0,36</u>	<u>0,63</u>
Zawartość piasku	0,07	0,23	<u>0,74</u>
Zawartość pyłu	0,07	0,19	<u>-0,72</u>
Zawartość iłu	0,04	<u>0,38</u>	<u>-0,68</u>

Podkreślono współczynniki korelacji dla $p < 0,05$.

organiczną. Ołów i kadm występujący w formie dostępnej dla roślin nie wykazywał istnienia korelacji ani z frakcją piasku, pyłu i łu, ani z substancją organiczną (tab. 4). Dodatkowo czynnikiem wpływającym na ograniczenie mobilności form dostępnych kadmu i cynku jest obojętny odczyn. Istnienie tak słabych związków statystycznych pomiędzy zawartościami metali ciężkich w formach dostępnych dla roślin a podstawowymi właściwościami badanych utworów może wskazywać na antropogeniczne źródło ich pochodzenia. Dostarczane przez człowieka metale ciężkie w formach łatwo rozpuszczalnych w wodzie i wymiennych, dostępnych dla roślin, wykazują słabe powinowactwo do składowych kompleksu sorpcyjnego badanych utworów (materia organiczna, znaczący udział frakcji łu). Dodatkowo większy udział metali śladowych w formach dostępnych dla roślin w aluwiach obszarów przemysłowych, przy stosunkowo wysokim pH, potwierdza antropogeniczne pochodzenie ww. polutantów.

Zjawisko akumulacji metali śladowych jest uzależnione od różnych czynników, szeroko omówionych w literaturze, wśród których na czoło wysuwają się zawartość i charakter substancji organicznej, zawartość drobnych frakcji mineralnych oraz rodzaj użytkowania gleb (Bruemmer i in. 1986, McBride i in. 1997, Bradl 2004, Plak i in. 2006). Analiza zawartości całkowitej metali ciężkich, a szczególnie form biodostępnych w badanych osadach na tle zawartości próchnicy oraz frakcji granulometrycznych, w tym łu koloidalnego, wykazuje słabe istotne statystycznie korelacje. Wyższe koncentracje odnotowano w strefie oddziaływania miast i przemysłu.

Wnioski

Osady budujące równie zalewowe charakteryzowały się wyższą zawartością Cd, Cu, Pb i Zn niż osady stokowe wypełniające dna suchych dolin.

Udział form biodostępnych w całkowitej zawartości badanych pierwiastków wykazywał duże zróżnicowanie i wahał się od 0 do 69%.

Stwierdzono istotne statystycznie korelacje pomiędzy stężeniami form biodostępnych a całkowitymi stężeniami metali ciężkich w badanych osadach.

Zawartość metali ciężkich w formach dostępnych może być dobrym wskaźnikiem antropogenizacji środowiska. Udział form biodostępnych w puli ogólnej pierwiastków był największy w osadach równi zalewowych na terenach miejskich i przemysłowych.

Nie stwierdzono zależności pomiędzy głębokością pobrania próbek a udziałem form biodostępnych. Może to być spowodowane pionową migracją form biodostępnych metali.

Akumulacja metali ciężkich (Cd, Cu, Pb i Zn) w formach dostępnych dla roślin w badanych osadach jest wypadkową wielu czynników, wśród których zawartość substancji organicznej wykazywała statystycznie istotną korelację z metalami ciężkimi.

W przypadku aluwiów wpływ uwarunkowań geomorfologicznych, położenie w stosunku do koryta rzecznego, na udział form biodostępnych był zróżnicowany dla poszczególnych metali ciężkich.

Literatura

- Bojakowska I., 1994. Wpływ czynnika antropogenicznego na procesy geochemiczne w powierzchniowych warstwach litosfery. Instrukcje i metody badań geologicznych 53. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Bradl H.B., 2004. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science* 277: 1–18.
- Bruemmer G.W., Gerth J., Herms U., 1986. Heavy metal Species, Mobility, and Availability in Soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkunde* 149: 382–398.
- Ciszewski D., 1997. Source of pollution as a factor controlling distribution of heavy metals in bottom sediments of Chechło River (south Poland). *Environmental Geology* 29(1/2): 50–57, DOI: 10.1007/s002540050103.
- Dąbkowska-Naskręt H., Różański S., 2009. Formy połączeń Pb, Zn w glebach urbanoziemnych miasta Bydgoszczy. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41: 489–496.
- Dube A., Zbytniewski R., Kowalkowski T., Cukrowska E., Buszewski B., 2001. Adsorption and Migration of Heavy Metals in Soil. *Polish Journal of Environmental Studies* 10(1): 1–10.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo PWN, Warszawa.
- Kalembasa D., Pakuła K., Becher M., Jaremkó D., 2008. Frakcje metali ciężkich w glebach położonych wzdłuż obwodnicy miasta Siedlce. *Roczniki Gleboznawcze* 59(2): 85–93.
- Lindsay W.L., Norvell W.A., 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. *Soil Science Society of America Journal* 42: 421–435.
- McBride M., Sauve S., Hendershot W., 1997. Solubility control of Cu, Zn, Pb in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 48: 337–346.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., 2007. *Podstawy geochemii środowiska*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- Mocek A., Spychalski W., Dobek A., Mocek-Płóćiniak A., 2012. Comparison of three methods of copper speciation in chemically contaminated soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 21(1): 159–164.
- Niesiołowska K., 2000. Formy biodostępne metali ciężkich w glebach. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 7(5): 521–530.
- Plak A., Bartmiński P., Dębicki R., 2012. Some Regularities in Accumulation and Migration of Heavy Metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in the Soils Adjacent to Streets of Lublin. *Ecological Chemistry and Engineering A* 19(1–2): 69–76, DOI: 10.2428/ecea.2012.19(01)007.
- Plak A., Melke J., Dębicki R., 2006. Heavy metals (Ni, Cu, Pb) in soils of Bystrzyca valley. *Ecological Chemistry and Engineering* 13(9): 959–964.
- Shan W., Xinghui X., Chunye L., Xi Ch., Chuanhui Z., 2010. Levels of arsenic and heavy metals in the rural soils of Beijing and their changes over the last two decades (1985–2008). *Journal of Hazardous Materials* 179: 860–868, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.084.
- Sipos P., Nemeth T., Kovacs V., Mohai I., 2008. Sorption of copper, zinc and lead on soil mineral phases. *Chemosphere* 73: 461–469.
- Xinghui X., Xi Ch., Ruimin L., Hong L., 2011. Heavy metals in urban soils with various types of land use in Beijing, China. *Journal of Hazardous Materials* 186: 2043–2050, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.12.104.
- Zgłobicki W. 2008. *Geochemiczny zapis działalności człowieka w osadach stokowych i rzecznych*. Wydawnictwo UMCS, Lublin.
- Zgłobicki W., Lata L., Plak A., Reszka M., 2011. Geochemical and statistical approach to evaluate background concentrations of Cd, Cu, Pb and Zn (case study: Eastern Poland). *Environmental Earth Sciences* 62: 347–355, DOI: 10.1007/s12665-010-0529-z.