

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Ocena stanu jakości gruntów przylegających do stacji benzynowych w Kielcach

*ANNA ŚWIERCZ, KATARZYNA STOLICKA, ELŻBIETA SYKAŁA*

**UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, ZAKŁAD OCHRONY GLEB I KRAJOBRAZU  
KULTUROWEGO, KATEDRA OCHRONY I KSZTAŁTOWANIA ŚRODOWISKA**

### STRESZCZENIE

Zawartość metali ciężkich oznaczono w próbkach gruntów pobranych z 20 stacji benzynowych, zlokalizowanych przy jezdniach Kielc. Próbkę gleby pobrano z głębokości 0-20 cm przy pomocy laski Egnera. Odczyn badanych gleb mieścił się w zakresie pH w KCl od 6,03 do 7,97. Zawartość metali ciężkich w gruntach z otoczenia wybranych stacji paliw była zróżnicowana. Zakres zawartości wybranych metali w glebach wyniósł odpowiednio (w mg·kg<sup>-1</sup>): 10,40-156,8 Pb; 22,2- 240,5 Zn; 4,4-41,0 Cu; 38,8-6,8 Cr; 0,1 do 1,3 Cd. Podwyższone zawartości metali ciężkich tj. Pb, Cd, Zn, Cu w glebach w sąsiedztwie niektórych stacji benzynowych nie kwalifikują analizowanych gleb jako zanieczyszczonych (Dz. U nr 165 poz. 1359).

### Physicochemical properties and heavy metal contents of soils adjacent to petrol stations in the city of Kielce

### ABSTRACT

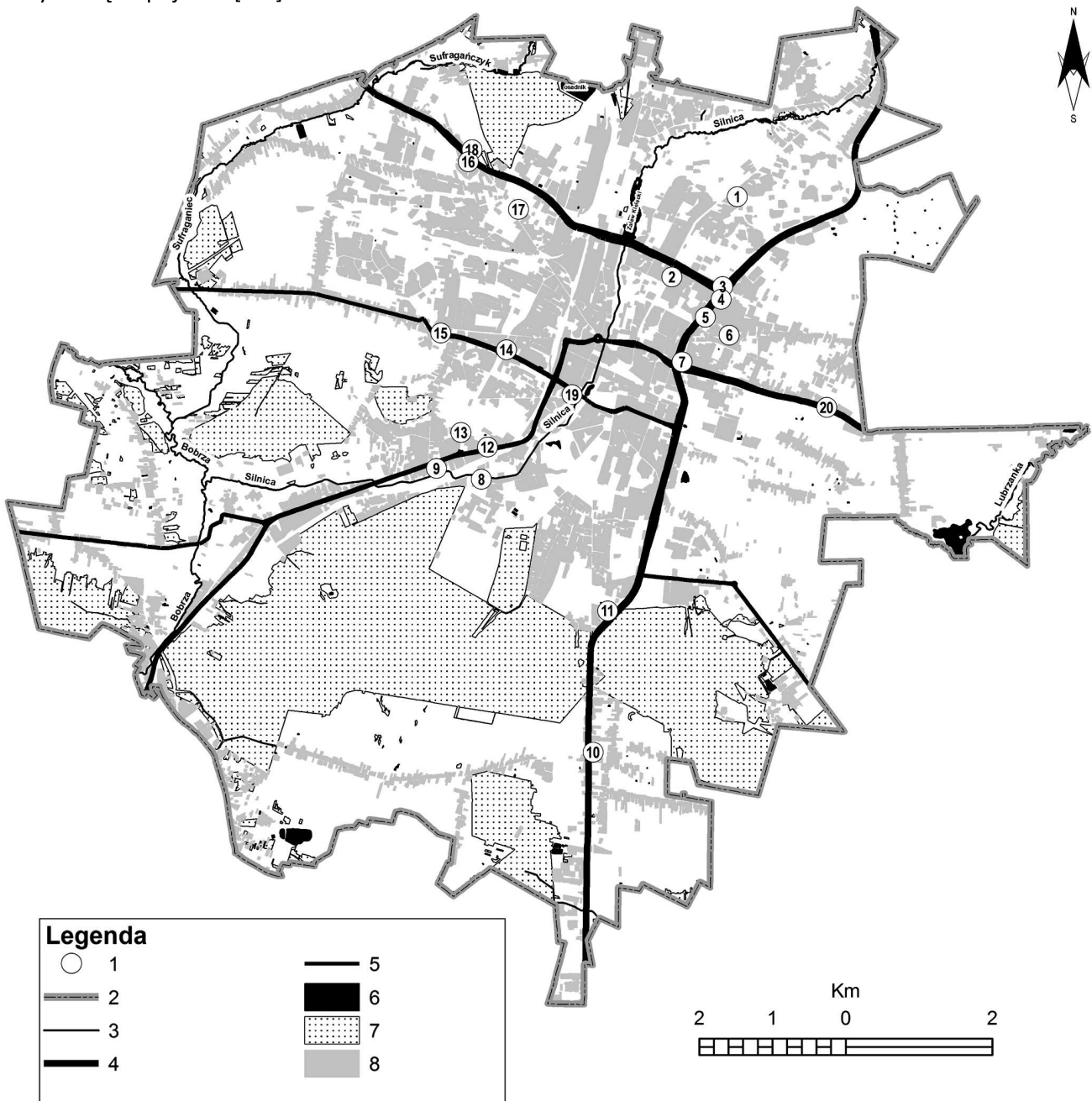
Heavy metal contents were determined in soil samples collected near 20 petrol stations located in the city of Kielce. Soil samples were taken from 0-20 cm depth using an Egner's sampler. A pH value of the soils under study ranged for pH in KCl from 6.03 to 7.97. Heavy metal contents in soil collected near the petrol stations were diverse. Concentration ranges for some metals were (in mg · kg<sup>-1</sup>): 10.40-156.8 for Pb; 22.2-240.5 for Zn; 4.4-41.0 for Cu; 38.8-6.8 for Cr; 0.1 do 1.3 for Cd. Elevated contents of some heavy metals (Pb, Cd, Zn, Cu) near several petrol stations suggest that these soils can be classified as clean soils.

## 1. WPROWADZENIE

Transport drogowy silnie ingeruje w środowisko ponieważ silniki spalinowe są źródłem wielu szkodliwych substancji. Należą do nich produkty niepełnego spalania: CO, węglowodory, aldehydy, sadza jak i produkty uboczne: NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, metale ciężkie [1-3]. Zanieczyszczeniami mającymi największy ujemny wpływ na wzrost i rozwój roślin są przede wszystkim metale ciężkie, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz substancje ropopochodne. Spośród metali ciężkich za szczególnie niebezpieczne uważa się ołów, cynk, kadm, chrom, które dostają się do ekosystemu także w efekcie ścierania się opon i innych części pojazdu [4-6].

Specyfika zagrożeń komunikacyjnych wiąże się z pasmowym przebiegiem zanieczyszczeń, którym towarzyszą „wyspy” infrastruktury transportu (m.in. parkingi, stacje paliw, giełdy samochodowe) silnie obciążające środowisko. Tereny przylegające do stacji benzynowych dodatkowo narażone są na ryzyko zanieczyszczenia gleb produktami ropopochodnymi zaś najczęstszą wywołującą je przyczyną są spływy powierzchniowe ścieków deszczowych na stacjach, które nie posiadają urządzeń służących do separacji produktów naftowych.

Metale ciężkie zaliczane są do wolnych migrantów i w związku z tym należą do najtrwalszych zanieczyszczeń gleby [7]. Bez względu na źródło pochodzenia



**Rysunek 1.** Rozmieszczenie punktów poboru próbek glebowych zlokalizowanych w sąsiedztwie stacji benzynowych w Kielcach (1) – lokalizacja stacji, (2) – granice miasta, (3) – rzeki, (4),(5) – drogi, (6) – zbiorniki wodne, (7) – lasy, (8) – tereny zabudowy

metale ciężkie w nadmiernych ilościach stwarzają poważne zagrożenie dla roślin, zwierząt i człowieka. Należy podkreślić, że to właściwości fizykochemiczne gleb decydują o tym, w jakim stopniu metale ciężkie są przez nie przyswajane. Dlatego też istnieje potrzeba bieżącej oceny ich zawartości w glebach narażonych na wpływ zanieczyszczeń petrochemicznych i komunikacyjnych.

Celem przeprowadzonych badań było poznanie właściwości fizykochemicznych gruntów przylegających do stacji benzynowych w Kielcach oraz określenie stopnia ich zanieczyszczenia wybranymi metalami ciężkimi.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Obszar badań obejmuje grunty położone w obrębie aglomeracji kieleckiej znajdujące się w sąsiedztwie stacji paliw przy głównych arteriach komunikacyjnych. Szczegółowymi badaniami objęto gleby przylegające do 20 stacji benzynowych (Rys. 1). Są

to stacje, które powstały w latach 60-tych, 90-tych a także nowe, które funkcjonują od roku 2000 i 2005. Przepustowość badanych stacji wynosi od 875 litrów (ok. 35 tankowań w ciągu doby) do 30 000 litrów (ok. 1000 tankowań w ciągu doby). Zwykle infrastruktura stacji obejmuje pawilon, budynek myjni, zadaszone odmierzacze paliw, od dwóch do czterech dwukomorowych zbiorników na paliwo o pojemności 5-50 m<sup>3</sup> oraz zbiorniki na gaz płynny LPG o pojemności od 3 do 8 m<sup>3</sup> [8].

Próbki gleb do badań pobierano losowo z poziomu próchnicznego do 20 cm za pomocą łaski Egnera. Analizowana próbka glebowa była średnią mieszaną z 3. próbek pobranych z różnych kierunków z obszaru wolnego od zabudowy, przylegającego bezpośrednio do każdej stacji [9]. W pobranym materiale glebowym oznaczono:

- skład granulometryczny metodą Cassagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego,
- pH w H<sub>2</sub>O i 1 mol KCl·dm<sup>-3</sup> metodą potencjometryczną,

**Tabela 1.** Wybrane właściwości fizykochemiczne próbek glebowych pobranych z otoczenia stacji benzynowych w Kielcach

Lp./ Nr stacji	Nazwa obiektu	Działal- ność od roku	CaCO <sub>3</sub>	pH w H <sub>2</sub> O	pH w KCl	Hh	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	S1	T	V
			%	cmol (+) kg <sup>-1</sup> s.m									
1*	Statoil ul. Warszawska	1996	0,63	7,53	6,42	0,54	0,28	0,15	14,3	1,11	15,84	16,38	96,7
2.	Jet ul. Warszawska	2000	0,05	8,37	7,85	1,33	0,25	0,17	12,3	0,56	13,28	14,61	90,8
3.	Orlen Al. Solidarności	1962	0,05	8,91	7,54	0,18	0,31	0,08	10,3	0,29	11,0	11,05	99,5
4.	Schell ul. Manifestu	2004	2,50	7,57	6,57	0,68	0,22	0,05	5,27	0,26	5,80	6,48	89,5
5.	BP ul. Manifestu	2005	0,20	7,11	6,54	1,75	0,24	0,15	10,5	0,11	11,01	12,76	86,2
6.	Bliska ul. Domaszowska	1962	0,89	7,31	6,62	0,26	0,21	0,10	9,64	0,19	10,14	10,40	97,5
7.	Statoil ul. Źródłowa	1999	1,34	7,89	6,97	0,35	0,13	0,11	9,2	0,11	9,55	9,90	96,4
8	Hurtex ul. Pakosz	1961	1,65	8,32	7,88	0,44	0,21	0,2	13,1	0,98	14,49	14,93	97,0
9.	Autogaz ul. Krakowska	1998	0,35	8,18	7,69	2,62	0,25	0,06	31,2	0,96	32,47	35,09	92,5
10.	Rolmet ul. Ściegiennego	2004	9,95	8,02	7,18	0,07	0,18	0,03	46,2	1,36	47,77	47,84	99,8
11.	Orlen ul. Ściegiennego	1945	0,94	8,41	7,97	0,67	0,25	0,16	16,3	1,60	18,31	18,98	96,4
12.	Orlen ul. Krakowska	1965	0,97	8,16	7,93	0,92	0,26	0,04	10,7	0,49	11,52	12,44	92,6
13.	MPK ul. Jagiellońska	1960	0,32	8,31	7,68	0,56	0,21	0,06	9,33	0,51	10,11	10,67	94,7
14.	BP ul. Jagiellońska	2000	5,15	6,67	6,03	0,79	0,41	0,10	10,1	1,05	11,68	12,09	96,6
15.	Schell ul. Grunwaldzka	2003	0,62	7,11	6,80	0,97	0,33	0,11	7,55	0,76	8,75	9,72	90,0
16.	Lotos ul. Łódzka	2005	2,85	8,14	7,90	0,25	0,16	0,41	20,9	0,82	22,24	22,49	98,8
17.	Orlen ul.1 Maja	2000	7,52	6,97	6,75	0,70	0,70	0,22	32,3	1,54	34,71	35,46	97,8
18.	Orlen ul. Łódzka	2000	0,0	6,11	6,05	0,44	0,70	0,21	6,12	0,98	8,01	8,45	94,7
19.	Orlen ul. Żytnia	1999	0,0	6,01	5,66	1,32	0,44	0,09	3,84	0,62	4,99	6,31	79,08
20.	Orlen ul. Sandomierska	1964	1,87	8,07	7,77	0,18	0,33	0,20	12,6	0,91	14,05	14,23	98,7

Objaśnienia:

Hh – kwasowość hydrolityczna; S1 – suma wymiennych kationów zasadowych; T – całkowita pojemność sorpcyjna; V – wysycenie kompleksu sorpcyjnego kationami zasadowymi, \*numery stacji zgodne z Rys. 1, \*\*cmol(+)/kg = 1 mmol(+)/100g = 1mgR/100g

- kwasowość hydrolityczną metodą Kappena,
- kationy wymienne w 1 mol  $\text{CH}_3\text{COONH}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,
- zawartości  $\text{CaCO}_3$  metodą Scheiblera,
- C org. metodą Tiurina,
- zawartość wybranych metali ciężkich – Cd, Cr, Cu, Zn, Pb, Mn – po mineralizacji gleby w wodzie królewskiej ( $\text{HCl-HNO}_3 - 3:1$ ) metodą ICP-AES.

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

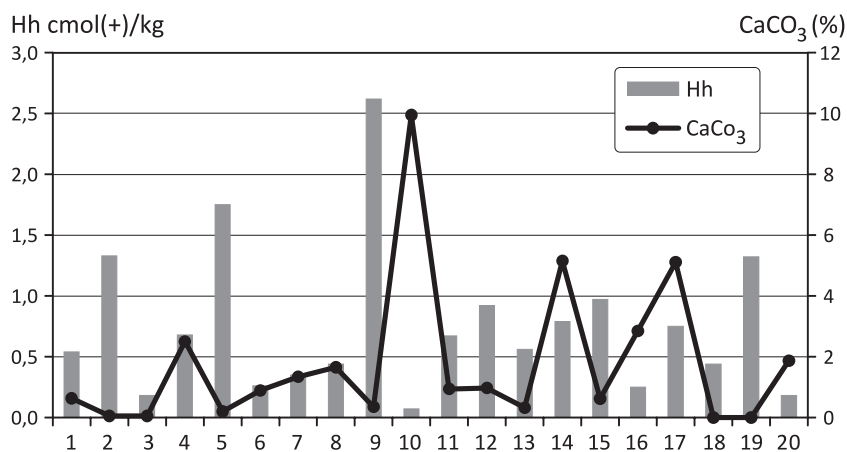
Gleby przylegające do stacji benzynowych odznaczały się zróżnicowanym składem granulometrycznym – od piasków luźnych, piasków słabogliniastych, gliniastych do glin średnich. Zawartość frakcji pyłowych w badanych glebach nie jest wysoka i stanowi od 4 do 26%. Najwyższą wartość tej frakcji odnotowano w otoczeniu stacji Orlen na ulicy Sandomierskiej (nr 20, Tab. 1), najniższą natomiast w pobliżu stacji Statoil na ulicy Warszawskiej (nr 1). Niewielki też jest udział frakcji spławialnych w składzie granulometrycznym badanych glebach. Największy udział tej frakcji stwierdzono w okolicy stacji paliw Orlen na ulicy Sandomierskiej (nr 20), który wynosi 7%, a najniższy w otoczeniu stacji Statoil na ulicy Warszawskiej (nr 1) – 1% [8].

Rozpuszczalność i tym samym dostępność metali ciężkich jest zazwyczaj niska w zakresie odczynu obojętnego i zasadowego, a rośnie wraz ze zmniejszaniem się wartości pH [9-12]. Zdarza się, jak podają Dziadek i Waćławek [13], że w warunkach silnej alkalizacji gleb następuje pewien wzrost rozpuszczalności metali a zwłaszcza miedzi. Badane gleby mają odczyn od słabo kwaśnego do słabo zasadowego, z wartościami pH w KCl w granicach od 5,43 do 7,97 oraz pH w  $\text{H}_2\text{O}$  – od 6,01 do 8,91 (Tab. 1). Są to wartości typowe dla urbanoziemów i industroziemów Kielc [9]. Wiadomo, że kwaśny odczyn gleby wyraźnie zwiększa fitoprzyzwajalność metali ciężkich. Odczyn (pH w  $\text{H}_2\text{O} > 6$ ) badanych gleb nie był więc czynnikiem wpływającym na zwiększenie ruchliwości metali.

Najwyższe wartości pH stwierdzono w urbanoziemach w sąsiedztwie stacji Orlen przy ul. Ściegiennego – 7,97 w KCl i 8,41 w  $\text{H}_2\text{O}$  (nr 11, funkcjonującej od 1945 r.); najniższe – 6,03 w KCl i 6,67 w  $\text{H}_2\text{O}$  w gruntach pobranych przy stacji BP przy ul. Jagiellońskiej (nr 14). Kwasowość hydrolityczna (Hh) badanych gleb jest niska. Najwyższą wartość kwasowości hydrolitycznej

(Hh) stwierdzono w gruntach stacji Autogaz na ul. Krakowskiej – 2,62  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ , najniższą – 0,07  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  w glebie pobranej z otoczenia Rolmet przy ul. Ściegiennego (nr 10).

Zawartość węglanów w wierzchniej warstwie gleby wpływa wydatnie na zmniejszenie jej kwasowości, a także na ograniczenie przyswajalności metali ciężkich. Niemal wszystkie badane gleby zawierały w swoim składzie  $\text{CaCO}_3$ . Najwyższą zawartość  $\text{CaCO}_3$  stwierdzono w glebach na stacji Rolmet przy ul. Ściegiennego – 9,95% (nr 10), prawie o połowę mniejszą – 5,15% na stacji BP przy ul. Jagiellońskiej, najniższą zaś 0,05%, zanotowano w gruntach na stacji Orlen przy Al. Solidarności (Tab. 1, Rys. 2).



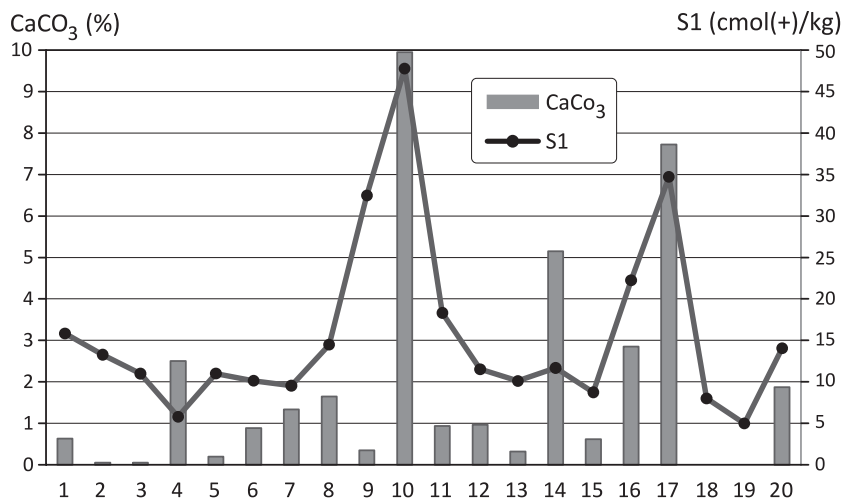
Rysunek 2. Zależność pomiędzy wielkością Hh a zawartością  $\text{CaCO}_3$  w glebach przylegających do stacji paliw na terenie Kielc (1-20, nr stacji paliw)

Głównymi źródłami kationów zasadowych w kompleksie sorpcyjnym gleb naturalnych są depozycje atmosferyczne oraz wietrzenie skały macierzystej [10, 14]. Najwyższą zawartość jonów potasu wymiennego w kompleksie sorpcyjnym gleb stwierdzono na stacji Orlen przy ul. 1 Maja – 0,7  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ , niższą w kompleksie sorpcyjnym gleby na stacjach: BP przy ul. Jagiellońskiej 0,41  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  oraz Schell przy ul. Grunwaldzkiej – 0,33  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$ , natomiast najniższą – z wartością 0,13  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  w kompleksie sorpcyjnym gruntów Statoil przy ul. Źródłowej (Tab. 1). Zawartość wapnia wymiennego w kompleksie sorpcyjnym gleb badanych stacji benzynowych waha się od 46,2  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  (stacja Rolmet przy ul. Ściegiennego) do 3,84  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  (stacja Orlen przy ul. Źytnej). Zawartość sodu wymiennego kształtowała się w kompleksie sorpcyjnym gleb od 0,412  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  (stacja Lotos ul. Łódzka) do 0,03  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  (stacja Rolmet przy ul. Ściegiennego). Zawartość magnezu wymiennego wynosiła od 1,6  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  (stacja Orlen, ul. Ściegiennego) do 0,11  $\text{cmol}(+)\cdot\text{kg}^{-1}$  (stacje BP przy ul. Manifestu i Statoil przy ul. Źródłowej, Tab. 1).



Pojemność sorpcyjna gleby determinowana jest ilością i jakością kolidów tworzących glebowy kompleks sorpcyjny. Jak podają Kabata-Pendias, Pendias [11], Rosada [12], Dudka [15] w miarę zwiększania się w glebie zawartości cząstek spławianych, materii organicznej, a także wartości pH, dostępność metali ciężkich zostaje ograniczona. Całkowita pojemność sorpcyjna w poziomach powierzchniowych gleb pobranych z terenów przylegających do stacji benzynowych mieściła się w zakresie od 6,31 do 47,84 cmol (+)·kg<sup>-1</sup>.

Największą wartość tej cechy stwierdzono w glebach stacji Rolmet przy ul. Ściegiennego (nr 10), najniższą zaś w glebach stacji Orlen przy ul. Żytniej (Tab. 1, Rys. 3). Stopień wysycenia gleb kationami o charakterze zasadowym (V) jest wysoki i zawiera się w przedziale od



Rysunek 3. Zależność między zawartością CaCO<sub>3</sub> a sumą wymiennych kationów zasadowych (S1) w glebach przylegających do stacji paliw na terenie Kielc (1-20, nr stacji paliw)

79,08 do 99,8 %. Na wysoki stopień wysycenia gleb kationami zasadowymi może mieć wpływ m.in. rodzaj skały macierzystej, uziarnienie, wysoka zawartość węgla organicznego oraz sól powszechnie stosowana

Tabela 2. Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach przylegających do stacji benzynowych w Kielcach

Nr stacji	Stacje paliw w Kielcach	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	
		mg·kg <sup>-1</sup> d.w.of soil						
1.	Statoil, Warszawska	0,17	9,20	12,20	11000,0	273	36,40	72,70
2.	Jet , Warszawska	0,20	10,20	12,90	4300,0	142	56,78	65,40
3.	Orlen, Al. Solidarności	0,40	12,3	9,70	12000,0	236	25,80	67,00
4.	Schell, Manifestu	0,09	27,33	6,00	8700,0	340	18,90	42,40
5.	BP , Manifestu	0,33	35,70	12,40	9700,0	246	27,90	120,10
6.	Bliska , Domaszowska	0,87	38,30	41,00	13000,0	179	120,30	210,30
7.	Statoil , Źródłowa	1,30	12,11	8,60	14000,0	270	39,13	57,50
8.	Hurtex, Pakosz	0,65	7,70	38,70	9800,0	300	156,80	240,45
9.	Autogaz , Krakowska	0,90	10,70	9,70	8700,0	450	120,11	238,00
10.	Rolmet , Ściegiennego	0,15	8,22	4,40	8200,0	332	10,40	22,20
11.	Orlen, Ściegiennego	0,70	24,30	6,70	11900,0	199	57,80	96,30
12.	Orlen, Krakowska	0,14	6,80	7,80	9900,0	160	25,60	55,50
13.	MPK, Jagiellońska	1,08	14,70	6,90	19000,0	209	33,60	90,60
14.	BP, Jagiellońska	0,46	32,70	13,40	18500,0	340	101,10	46,70
15.	Schell, Grunwaldzka	0,11	22,70	12,50	15500,0	269	45,30	60,78
16.	Lotos, Łódzka	0,08	32,6	15,20	16600,0	225	36,50	68,50
17.	Orlen, 1 Maja	0,28	10,20	13,60	8500,0	146	26,40	78,30
18.	Orlen, Łódzka	0,45	20,12	13,60	9800,0	280	112,0	100,8
19.	Orlen, Żytnia	0,31	14,80	20,11	10900,0	279	49,80	150,70
20.	Orlen, Sandomierska	0,22	9,90	17,10	18500,0	230	67,90	140,11
<b>Średnia</b>		0,44	18,03	14,13	11925,0	255,25	58,43	101,22
<b>SD</b>		0,36	10,37	9,63	3981,3	75,76	41,21	63,92
<b>V %</b>		80,42	57,49	68,17	33,4	29,68	70,53	63,15

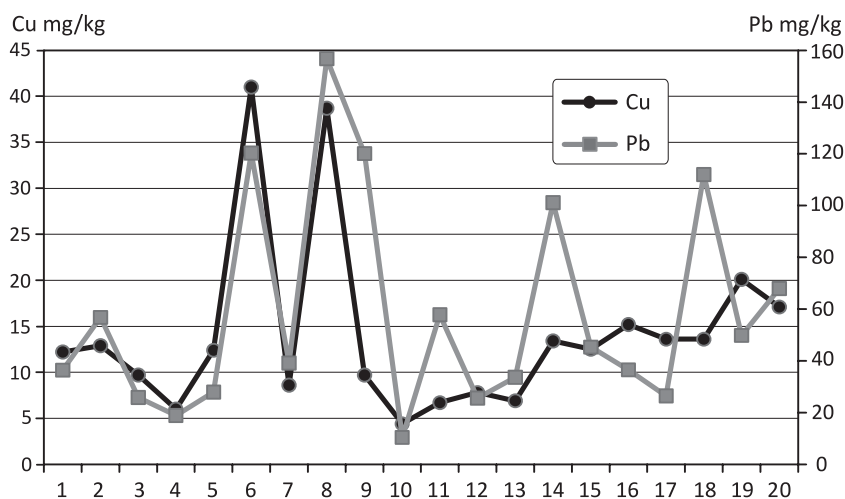
do walki z zimową gołoledzią. Oznaczone wartości V są zbliżone do otrzymanych przez Właśniewskiego [3] dla gleb przy trasie Rzeszów-Łańcut.

Badane gleby charakteryzują się zróżnicowaną zawartością węgla organicznego, która mieści się w zakresie od 13,8% do 71,2%. Największą zawartość C org. – 413,1 g·kg<sup>-1</sup> zanotowano w glebach na stacji BP przy ul. Manifestu, najniższą zaś 80,19 g·kg<sup>-1</sup> w glebach na stacji Rolmet przy ul. Ściegiennego. Analiza zawartości próchnicy oraz węgla organicznego w badanych glebach wykazała, iż oznaczone wartości są kilkakrotnie wyższe od podawanych przez Uziaka, Klimowicza [16] dla gleb Polski i zbliżone dla gleb miejskich [9]. Wysoka zawartość węgla organicznego oraz próchnicy w omawianych glebach jest konsekwencją antropogenicznego przekształcenia, często także mechanicznego badanych gruntów oraz możliwością zanieczyszczeniem substancjami ropopochodnymi, które przy udziale mikroorganizmów wchodzą w skład kwasów próchnicznych, zwiększając ich zawartość w glebie.

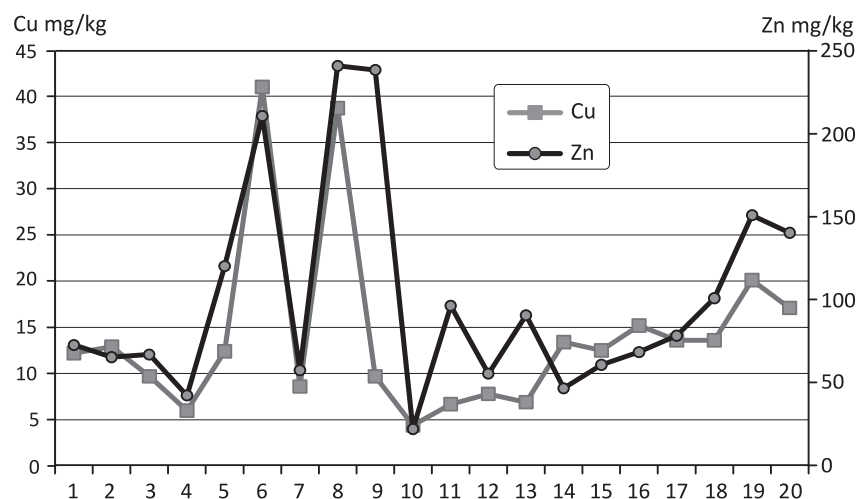
Występowanie metali ciężkich w gruntach przekształconych antropogenicznie należy rozpatrywać w kontekście ich długotrwałej akumulacji. Zawartość metali ciężkich w gruntach przylegających do stacji benzynowych wykazywała duże zróżnicowanie. Największym zróżnicowaniem charakteryzował się Cd (V = 80%), a najmniejszym Mn (V = 30%) (Tab. 2). Według Kabaty-Pendias in. [17] graniczna zawartość metali w glebach zawierających zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego wynosi: 70 mg Pb, 150 mg Zn, 25 mg Cu, 100 mg Cr, 1 mg Cd/kg. Biorąc pod uwagę rozporządzenie Ministra Środowiska [2002] dotyczące standardów jakości gleby i jakości ziemi, dopuszcza się w wierzchnich poziomach terenów przemysłowych – komunikacyjnych (grupa C), następujące zawartości: 15 mg Cd, 600 mg Pb, 1000 mg Zn, 600 mg Cu, 1000 mg Cr/kg.

Koncentracje metali ciężkich kwalifikują analizowane gleby do gleb o naturalnej (0°) oraz nieco podwyższonej (I°) ich zawartości [17]. Zwiększone zawartości ołowiu stwierdzono w gruntach przylegających do czterech stacji benzynowych: Hurtex przy ul. Pakosz – 156,80 mg·kg<sup>-1</sup>,

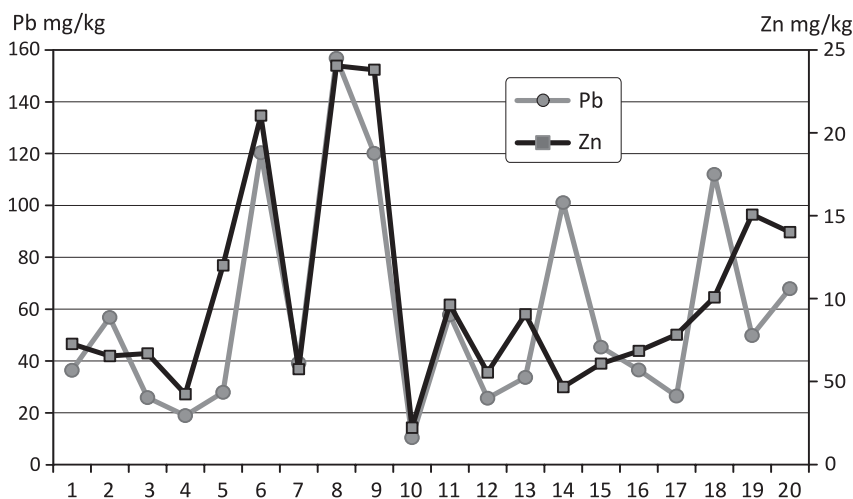
Bliska przy ul. Domaszowskiej – 120,30 mg·kg<sup>-1</sup>, Autogaz przy ul. Krakowskiej – 120,11 mg·kg<sup>-1</sup> oraz stacji BP przy ul. Jagiellońskiej – 101,10 mg·kg<sup>-1</sup>; przy średniej 58,43 mg·kg<sup>-1</sup>. Najniższą zawartość ołowiu w badanych glebach stwierdzono na stacji Rolmet przy ul. Ściegiennego – 10,4 mg·kg<sup>-1</sup> (Tab. 2, Ryc. 4). Oznaczone zawartości ołowiu są znacznie wyższe od średniej geometrycznej zawartości Pb dla gleb Polski (13,6 mg/kg; Terelak i in. 2000), mogą być wynikiem wzmożonego transportu samochodowego [5, 19] choć nie przekraczają wartości dopuszczalnych wg rozporządzenia Ministra Środowiska z 2002 [18]. Zawartość Cd w badanych gruntach kształtowała się w szerokim zakresie od 1,3 mg·kg<sup>-1</sup> (stacja Statoil przy ul. Źródłowej) do 0,08 mg·kg<sup>-1</sup>, stacja Lotos przy ul. Łódzkiej, Tab.2). Wszystkie badane gleby zawierały wielokrotnie mniejsze ilości Cd od zawartości dopuszczalnej tj. 15 mg·kg<sup>-1</sup> dla gruntów grupy C określonej w rozporządzeniu MŚ [18].



Rysunek 4. Zależności pomiędzy zawartością Cu a Pb w glebach przylegających do stacji paliw na terenie Kielc (1-20, nr stacji paliw)



Rysunek 5. Zależności pomiędzy zawartością Cu a Zn w glebach przylegających do stacji paliw na terenie Kielc (1-20, nr stacji paliw)



Rysunek 6. Zależności pomiędzy zawartością Pb a Zn w glebach przylegających do stacji benzynowych Kielc (1-20, nr stacji paliw)

Kumulacja miedzi w badanych glebach mieściła się w zakresie od 4,40 do 41,0 mg·kg<sup>-1</sup> (Rys. 5). Oznaczone zawartości Cu są zdecydowanie niższe, niż w glebach aglomeracji warszawskiej [20] i nie przekraczają wartości dopuszczalnych.

Najwyższą zawartość cynku stwierdzono w okolicach stacji Hurtex przy ul. Pakosz – 240,45 mg·kg<sup>-1</sup> (nr 8), Autogaz przy ul. Krakowskiej – 238,0 mg·kg<sup>-1</sup> (nr 9), Bliska przy ul. Domaszowskiej – 210,30 mg·kg<sup>-1</sup> (nr 6). Najniższą wartość tego metalu oznaczono w glebie przy stacji Rolmet (ul. Ściegiennego, nr 10) – 22,20 mg·kg<sup>-1</sup> (Rys.6). Antonkiewicz i Macuda [4] oraz Klimowicz i Melke [16] podkreślają, że na wzrost nagromadzenia Zn w glebach istotny wpływ mają zanieczyszczenia motoryzacyjne.

Zawartość manganu w badanych gruntach oscylującą w granicach 142-450 mg·kg<sup>-1</sup>, należy uznać za naturalną.

Największą zawartość chromu stwierdzono w glebach na stacji Bliska przy ul. Domaszowskiej – 38,8 mg·kg<sup>-1</sup>, natomiast najniższą – 6,80 mg·kg<sup>-1</sup> na stacji Orlen przy ul. Krakowskiej. Średnia zawartość chromu w badanych glebach – 17,30 mg·kg<sup>-1</sup> – jest niższa od podawanej przez Barana i Spałka [6] dla gruntów przylegających do stacji paliw w Krakowie.

Przeprowadzona analiza korelacji liniowej (r istotny przy P = 0,001, n=20) pomiędzy zawartościami poszczególnych metali ciężkich wykazuje na wysokie istotne zależności pomiędzy Cu–Pb (r=0,699),

Cu–Zn (r=0,714) oraz Pb–Zn (r=0,768) (Rys. 4-6). Na podobne zależności pomiędzy pierwiastkami z grupy metali ciężkich zwracali także uwagę Czarnowska [21], Kozanecka i in. [22], Yesilonis i in. [23]. Stwierdzono istotne ujemne zależności pomiędzy Zn–CaCO<sub>3</sub> (r= -0,564), pH w H<sub>2</sub>O a zawartością jonów K<sup>+</sup> w kompleksie sorpcyjnym (r=-0,657), Hh–CaCO<sub>3</sub> (r= -0,681) oraz dodatnie zależności pomiędzy zawartością CaCO<sub>3</sub>–Mg<sup>2+</sup> (r=0,724), CaCO<sub>3</sub>–S1 (r=0,894), Mg<sup>2+</sup>–S1 (r=0,639). Nie stwierdzono istotnej korelacji pomiędzy zawartością C org. i składem granulometrycznym badanych gruntów a zawartością metali

ciężkich. Na brak podobnych zależności zwraca uwagę m.in. Drozd i in. [24], Pisarek, Żarczyńska [25].

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- wyższe zawartości metali ciężkich w glebach zależą nieznacznie od długości funkcjonowania stacji, najwyższe stężenia stwierdzono w okolicach stacji nr 6 i nr 8 funkcjonujących odpowiednio 34 lat oraz 35 lat,
- podwyższone zawartości metali ciężkich tj. Pb, Cd, Zn, Cu na niektórych stacjach nie kwalifikują badanych gleb jako zanieczyszczonych; w żadnym wypadku nie stwierdzono przekroczenia wartości dopuszczalnych stężeń dla terenów komunikacyjnych-przemysłowych wg rozporządzenia MŚ z 2002 r. [18],
- zależności istotne statystycznie występują między zawartością Cu, Pb i Zn oraz pomiędzy zawartością Zn a CaCO<sub>3</sub>,
- skład granulometryczny badanych gleb (frakcji spławianych do 7%, frakcji pyłowych do 26 %) może ułatwiać migrację metali ciężkich w głąb profilu glebowego aczkolwiek wysoka zawartość C org., może ograniczać tę mobilność poprzez wzrost właściwości buforowych.

## LITERATURA

- [1] Jasiewicz Cz., Buczek J. (2000). Zawartość metali ciężkich w glebie i pszenicy narażonej na wpływ zanieczyszczeń komunikacyjnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 472, 341-346.
- [2] Adeniyi A.A., Afolabi J.A. (2002). Determination of petroleum hydrocarbons and heavy metals in soils within the vicinity of facilities handling refined petroleum products in Lagos metropolis. Environ. Intern. Vol.28, Iss 1-2, 79-82.
- [3] Właśniewski S. (2007). Wpływ emisji motoryzacyjnych na zawartość metali ciężkich w glebach położonych wzdłuż drogi krajowej Rzeszów-Łańcut. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 520, 189-200.
- [4] Antonkiewicz J., Macuda J. (2005). Zawartość metali ciężkich i węglowodorów w gruntach przylegających do wybranych stacji paliw w Krakowie. Acta Sci. Pol., Formatio Circumiestus 4 (2), 31-36.
- [5] Hjortenkrans D., Bergbäck B., Häggerud A. New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments. (2006). Environm. Monitoring and Assess. Vol 117, no 1-3: 85-98.
- [6] Baran A., Spałek I., Jasiewicz Cz. (2007). Zawartość metali ciężkich w roślinach i gruntach przylegających do wybranych stacji paliw w Krakowie. Konf. Młodych Uczonych, AR w Krakowie, Kraków, 265-272.
- [7] Potarzycki J., Grzebisz W., Biber M., Diatta J.B. (1999). Stan geochemiczny gleb i jakość płodów rolnych w strefie oddziaływania tarasy komunikacyjnej Poznań-Świecko. Roczn. AR. Pozn., CCCX, Melior. Inż. Środ.. 20, I, 77-85.
- [8] Stolicka K. (2010) Wybrane stacje paliw w Kielcach i ich oddziaływanie na środowisko glebowe. Praca dyplomowa (msp).
- [9] Świercz A. Pokrywa glebowa. [W:] B. Szulczewska (red.) Opracowanie ekofizjograficzne dla miasta Kielc: Kielce-Warszawa, 30-58, (2008).
- [10] Gorlach E. Brydak K., Gambuś F. (1993). Distribution of heavy metals in soil profiles of the Cracov Region. Pol. J. Soil Sci. 26/2, 97-104.
- [11] Kabata-Pendias A., Pendias H. (1999) Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa, s. 398.
- [12] Rosada J. (2007). Ekologiczne aspekty wykorzystania obszarów objętych oddziaływaniem emisji hut miedzi do upraw rolniczych. Progress in Plant Protection 47 (1), 119-127.
- [13] Dziadek K., Waćławek W. (2005). Metale w środowisku. Cz. I. Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym, Chemia. Dydaktyka. Ekologia. Meteorologia, 10, no 1-2, 33-44.
- [14] Krám P., Hruška J., Wener B.S., Driscon Ch.T., Johnson Ch.E. (1997). The biogeochemistry of basic cations in two forest catchments with contrasting lithology in the Czech Republic. Biogeochemistry 37, 173-202.
- [15] Dudka S. (1992). Ocena całkowitych zawartości pierwiastków głównych i śladowych w powierzchniowej warstwie gleb Polski, R 293, IUNG, Puławy. s. 48.
- [16] Uziak S., Melke J., Klimowicz Z. (2001). Effect of land use on content of heavy metals in soils of the «Eastern Wall». Acta Agroph, 48: 127-132.
- [17] Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach T., Filipiak K. et al. (2005). Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb – metale ciężkie, siarka i WWA. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, s. 41.
- [18] Rozporządzenie MŚ. W sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z 9 września 2002 (Dz. U.. 2002, Nr 165, poz.1359).
- [19] Gondek K., Filipek-Mazur B. (2006). Oddziaływanie zanieczyszczeń komunikacyjnych wzdłuż drogi krajowej nr 4 (Bochnia - Sędziszów Małopolski) na zawartość pierwiastków śladowych w glebie i runi łąkowej. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 520, 47-54.
- [20] Niesiobędzka K. (2005). Metale ciężkie w roślinach i glebach narażonych na antropopresję. Chemia i Inżynieria Ekologiczna, T. 12, no 4, 53-535.
- [21] Czarnowska K. (1995). Gleby i rośliny w środowisku miejskim. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 418, 11-115.
- [22] Kozanecka T., Czarnowska K., Kwasowski W. (2000). Nagromadzenie metali ciężkich w glebach w otoczeniu stacji benzynowych w Warszawie. Roczn. Glebozn. 51, 1/2, 73-78.
- [23] Yesilonis I.D., Pouyat R.V., Neerchal N.K. (2008). Spatial distribution of metals in soils in Baltimore, Maryland: Role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines. Environm. Pollution 156, 723-731.
- [24] Drozd J., Licznar M., Nowakowski A. (2001). Zawartość ołowiu i kadmu w glebach wzdłuż głównych tras komunikacyjnych miasta Wrocławia. Acta Agroph. 56: 105-114.
- [25] Pisarek I., Żarczyńska B. (2002). Antropogeniczne wzbogacenie w metale ciężkie gleb doliny Odry na terenie miasta Opola. Roczn. Glebozn. 53, 3/4: 75-84.