

Anna CHRZAN<sup>1</sup>

## ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH W GLEBIE I KORZE SOSNY\*

### CONTENT OF HEAVY METALS IN SOIL AND IN PINE BARK

**Abstrakt:** Gleba kumuluje wiele zanieczyszczeń chemicznych, w tym również metale ciężkie. W celu oceny zanieczyszczenia środowiska pobierano próbki glebowe na czterech stanowiskach leśnych - w Lesie Mogiłskim, w Puszczy Niepołomickiej, w ok. 40-letnim zagajniku sosnowym w Parku Skałki Twardowskiego i w zagajniku w Zawadzie. Na tych stanowiskach pobierano również korę martwicową sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.), która jest popularnym drzewem w Polsce. Kora martwicowa sosny zwyczajnej jest wyjątkowo czułym biowskaźnikiem zanieczyszczenia środowiska. Badano zawartość metali ciężkich w glebie na czterech stanowiskach leśnych i w korze sosen rosnących na tych glebach. Analizy chemiczne dotyczące metali ciężkich przeprowadzono, wyznaczając zawartość ogólnych form ołowiu, kadmu, miedzi, cynku i niklu metodą AAS. Zawartości metali ciężkich w badanych glebach wynosiły odpowiednio: 0,47-2,32 ppm s.m. Cd; 9,98-73,7 ppm s.m. Pb; 72,5-224,9 ppm s.m. Zn; 6,39-15,79 ppm s.m. Ni i 7,69-10,85 ppm s.m. Cu. 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). Zawartość ołowiu, miedzi i niklu w glebie na wszystkich stanowiskach była wyższa niż w korze rosnących na tym obszarze drzew. Stężenie kadmu było zróżnicowane na poszczególnych stanowiskach. Najwyższą zawartość Cd odnotowano zarówno w glebie (2,32 ppm s.m.), jak i w korze martwicowej sosny (1,55 ppm s.m.) na stanowisku usytuowanym w Parku Skałki Twardowskiego należącym do Bielańsko-Tynieckiego Parku Krajobrazowego w Krakowie.

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, kora sosny, gleby leśne

Rozwój przemysłu, transportu i znaczny wzrost urbanizacyjny przyczyniły się do zanieczyszczenia środowiska substancjami chemicznymi, w tym również metalami ciężkimi. Metale ciężkie stanowią poważne zagrożenie dla wszystkich ekosystemów. Zwiększona zawartość metali ciężkich w glebach może wpływać szkodliwie na właściwości biologiczne gleby, stanowić potencjalne źródło zagrożenia dla roślin oraz dla wód podziemnych, a w konsekwencji powodować skażenie łańcucha pokarmowego [1-6]. Dlatego konieczne jest monitorowanie ich stężenia w poszczególnych elementach ekosystemów [7]. Rozmieszczenie i stężenie pierwiastków śladowych w glebach uzależnione jest przede wszystkim od zawartości i jakości próchnicy, od ich składu granulometrycznego, od kwasowości gleby [8-10]. Zawartość metali ciężkich w glebie w dużym stopniu jest związana z odległością od dróg, zakładów przemysłowych, z natężeniem ruchu, ukształtowaniem terenu, a także ze sposobem ich użytkowania [10-12].

Skażenie środowiska metalami ciężkimi jest aktualnym problemem globalnym i dlatego wymaga stałej kontroli i monitorowania. Do tego celu wykorzystywane są różne bioindykatory. Dobrym biowskaźnikiem zanieczyszczenia atmosfery substancjami zakwaszającymi i metalami ciężkimi jest kora drzew zarówno liściastych, jak i iglastych [10-20]. Jest ona martwą tkanką i już nie rośnie w przeciwieństwie do innych bioakumulatorów, takich jak mchy, porosty, liście różnych roślin. Zanieczyszczenia

<sup>1</sup> 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

\*Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'13, Jarnołtówek, 23-26.10.2013

gromadzą się na zewnętrznej warstwie kory, która jest wystawiona na długotrwałe działanie zanieczyszczonego powietrza [21]. Analizy chemiczne kory umożliwiają nie tylko zbadanie obecnej warstwy akumulacji pierwiastków i związków zanieczyszczających, ale również ocenę przebiegu tego procesu w latach poprzednich. Zarówno w Polsce, jak i w innych krajach do oceny stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego jest wykorzystywana kora sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.), popularnego w Polsce drzewa, z którego łatwo można pobrać jej zewnętrzną warstwę [11, 15, 16, 21-23]. We właściwościach fizykochemicznych kory, przede wszystkim w odczynie, zachodzą wyraźne zmiany pod wpływem zanieczyszczonego powietrza oddziałującego przez wiele lat na drzewa [16, 23]. Odczyn kory jest również zależny od gatunku, wieku, zdrowotności drzew, a także gleby, na której rosną.

Celem przedstawionych badań było porównanie kumulacji Pb, Cd, Ni, Cu i Zn w glebie i korze martwicowej sosny na czterech stanowiskach leśnych.

### **Materiał i metodyka**

W celu oceny zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi pobierano próbki glebowe przy użyciu pobieraka glebowego o powierzchni ok. 25 cm<sup>2</sup> z głębokości 10 cm w Lesie Mogińskim położonym około 2 km od Huty im. T. Sendzimira (obecnie Arcelor Mittal Poland S.A. Oddział w Krakowie), w Puszczy Niepołomickiej, odległej ok. 20 km od Krakowa, w ok. 40-letnim zagajniku sosnowym w Parku Skałki Twardowskiego i w zagajniku w Zawadzie, położonym w pobliżu Bochni. Na tych stanowiskach pobierano również korę martwicową sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.). Zbadano odczyn gleby, jej wilgotność, odczyn kory badanych drzew oraz określono zawartość ołowiu, kadmu, cynku i miedzi w glebie i korze sosny. W miejscu pobierania próbek glebowych pobierano również korę martwicową z czterech drzew około czterdziestoletnich mających podobny rozmiar - o pierśnicy od 40 do 50 cm, oddalonych od siebie o ok. 2 do 4 m. Korę pozyskiwano z pnia na wysokości 1,5 m od gruntu. Określenie toksyczności kory przeprowadzono, oceniając jej odczyn (wielkość pH), a następnie wyznaczano zawartość ołowiu, kadmu, miedzi i cynku.

W celu określenia wielkości pH próbki kory suszono w temperaturze 65°C w ciągu 3 godzin, a następnie rozdrabniano w moździerzu i mielono na proszek w młynku udarowym. Z każdej próbki odważano po 2 g sproszkowanej kory i zalewano 8 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Po 48 godzinach mierzono odczyn pH-metrem typu WTW 330 [24].

Analizy chemiczne dotyczące metali ciężkich przeprowadzono, wyznaczając zawartość ogólnych form ołowiu, kadmu, miedzi, niklu i cynku metodą AAS. Wysuszone próbki kory oraz gleby (2,5 g) poddawano procesowi mineralizacji. W tym celu zalewano wysuszoną korę i osobno glebę 3 cm<sup>3</sup> 65% kwasu azotowego, a następnie podgrzewano do temperatury 120°C i pozostawiano na 4 godziny. Po czym przesączano próbki, a przesącz przelewano do kolbek miarowych i dopełniano wodą destylowaną do objętości 25 cm<sup>3</sup>. W tak przygotowanych roztworach oznaczano zawartość metali ciężkich na absorpcyjnym spektrofotometrze atomowym (AAS firmy Cole-Parmer, BUCK 200A).

Zbadano również korelacje pomiędzy zawartością badanych metali ciężkich w glebie i w korze drzew na każdym stanowisku. Hipotezy statystyczne weryfikowano na poziomie istotności 0,05. Wyniki badań opracowano w programie Statistica 10.

## Wyniki

Gleby na badanych stanowiskach różniły się odczynem, od kwaśnego do słabo zasadowego (tab. 1). Natomiast odczyn kory badanych drzew na wszystkich stanowiskach był kwaśny. Wahał się od pH 3,13 do pH 3,97 (tab. 1).

pH gleby i kory sosny na badanych stanowiskach

Tabela 1

pH of the soil and pine bark in the studied localities

Table 1

Parametry	I	II	III	IV
pH gleby	5,33 (5,12-5,6)	5,63 (5,43-5,76)	4,23 (4,15-4,32)	7,65 (7,56-7,74)
pH kory	3,97 (3,62-4,31)	3,53 (3,13-3,70)	3,13 (2,92-3,81)	3,71 (3,31-3,97)

I - zagajnik Zawada, II - Las Mogiński, III - Puszcza Niepołomska, IV - Skałki Twardowskiego

Zawartości metali ciężkich w badanych glebach wynosiły odpowiednio: 0,47-2,32 ppm s.m. Cd; 9,98-73,7 ppm s.m. Pb; 72,5-224,9 ppm s.m. Zn; 6,39-15,79 ppm s.m. Ni i 7,69-10,85 Cu ppm s.m. (tab. 2). Wyniki badań wskazują, że stężenia badanych metali ciężkich (ołowiu, kadmu, miedzi, cynku i niklu) w glebie 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) [25]. Natomiast nieznacznie przekraczają graniczne zawartość metali dla gleb zawierających zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego ustalone przez Kabatę-Pendias i in. [8]. Wynoszą one 70 mg/kg suchej masy dla ołowiu, 150 mg/kg s.m. dla cynku i 1 mg/kg suchej masy dla kadmu. Otrzymane wyniki badań w odniesieniu do kadmu, ołowiu i cynku charakteryzują się przekroczeniem tych zawartości na pojedynczych stanowiskach (Pb na III, Zn na II i Cd na IV stanowisku). Wysoką zawartość cynku wynoszącą 225 mg/kg s.m. odnotowano na stanowisku II (w glebie Lasu Mogińskiego), gdzie odczyn gleby wynosił 5,63 (tab. 1, 2).

Zawartość metali ciężkich w glebie w ppm s.m.

Tabela 2

Content of heavy metals in the soil in ppm d.m.

Table 2

Stanowisko	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni
I	12,53	93,98	8,95	0,63	12,17
II	9,9	224,97	7,69	0,91	8,91
III	73,7	91,63	8,48	0,47	6,39
IV	59,63	72,47	10,85	2,32	15,79
wartości graniczne	100	300	150	4	100

\*Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (DzU 2002, Nr 165, poz. 1359 z dn. 4.10.2002)

Zmiana odczynu gleby w znacznym stopniu wpływa na stężenie i ruchliwość cynku. Wzrastającemu pH gleby towarzyszy zmniejszenie stężenia cynku, które może być

spowodowane zwiększonym wiązaniem tego pierwiastka przez tlenki żelaza i glinu bądź też strącaniem ich do form mniej rozpuszczalnych [8].

Miedź na wszystkich stanowiskach glebowych wykazywała niskie stężenie (7,61-10,85 ppm s.m.), nieprzekraczające granicznych wartości. Najwyższą koncentrację Cd odnotowano w glebie stanowiska IV, ponad 2 ppm (tab. 2). Kadm zaliczany jest do pierwiastków śladowych szczególnie niebezpiecznych dla człowieka i całego środowiska przyrodniczego. Spośród wszystkich pierwiastków jest najbardziej podatny na bioakumulację przez rośliny z gleby i wody, a co za tym idzie włączanie do łańcucha pokarmowego [6, 8].

Tabela 3

Zawartość metali ciężkich w korze sosny w ppm s.m.

Table 3

Content of heavy metals in the pine bark in ppm d.m.

Stanowisko	Pb	Zn	Cu	Cd	Ni
I	5,61	92,98	5,13	1,29	3,87
II	5,93	83,37	5,81	0,43	5,06
III	34,38	143,3	5,42	1,05	7,34
IV	41,85	32,37	10,23	1,55	8,72

Zawartość ołowiu, miedzi i niklu w korze badanych sosen była znacznie niższa niż w glebie, na której rosły badane drzewa (tab. 2, 3). Na podstawie analizy statystycznej nie stwierdzono istotnej zależności pomiędzy koncentracją ołowiu, cynku, miedzi i niklu w glebie i korze na żadnym z badanych stanowisk ( $p =$  od 0,091 do 0,987).

Najwyższe stężenie cynku wynoszące 143 mg/kg suchej masy odnotowano na stanowisku III (tab. 3).

Według Kabaty-Pendias, zawartość tego pierwiastka w roślinach powyżej 100 mg/kg s.m. wskazuje na zanieczyszczenie środowiska. Rośliny są dobrymi akumulatorami cynku i odznaczają się dużą odpornością na wzrost jego zawartości [8]. Kłos i in. [26] podkreślają, że kumulacja wybranych metali w plechach porostów może być wynikiem różnych źródeł ich pochodzenia. Analizy zawarte w aerozolu atmosferycznym mogą być lokalnie unoszone z gleby w postaci pyłu lub mogą pochodzić z dalekich emisji. Podwyższona zawartość cynku na badanym stanowisku może pochodzić ze źródeł napływowych, w tym przypadku z pyłów z Nowej Huty.

Stężenie kadmu w korze na większości stanowisk było wyższe niż w glebie i przekraczało 1 ppm (tab. 2, 3). Tylko na stanowisku II stężenie tego metalu w korze było dwukrotnie niższe niż w glebie i wynosiło 0,43 ppm. Najwyższą zawartość kadmu w korze martwicowej sosny odnotowano, podobnie jak w glebie, na stanowisku IV (2,32 ppm s.m. w glebie i 1,55 ppm s.m. w korze) (tab. 2, 3). Jednak koncentracja tego metalu nie była istotnie skorelowana z jego zawartością w korze ( $p = 0,881$ ). Kadm jest stosunkowo łatwo i intensywnie pobierany przez rośliny, na ogół proporcjonalnie do stężenia w środowisku [7, 8]. Jednak tylko na stanowisku III wykazano istotną ujemną korelację pomiędzy zawartością tego pierwiastka w glebie i korze sosny ( $r = -0,9836$ ,  $p = 0,003$ ). Na tym stanowisku średnią koncentrację kadmu w glebie określono na 0,47 ppm s.m., a w korze stężenie wynosiło 1,05 ppm s.m. (tab. 2, 3). Taką zależność wykazano również w podobnych badaniach gleby i kory, między innymi w Chinach [17].

Większa zawartość kadmu w korze niż w glebie wskazuje, że ten metal kumulowany jest najprawdopodobniej z dopływających zanieczyszczeń atmosferycznych.

### Wnioski

- Stężenia badanych metali ciężkich (ołowiu, kadmu, miedzi, cynku i niklu) w glebie nie przekraczały 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).
- W korze martwicowej sosny odnotowano niższą kumulację ołowiu, miedzi, niklu i cynku niż w badanej glebie.
- Wyższa zawartość kadmu w korze może wskazywać na bezpośrednią kumulację tego metalu z atmosfery (m.in. zanieczyszczenia przemysłowe, komunikacyjne).
- Nie wykazano istotnych zależności pomiędzy stężeniem badanych metali w glebie i korze.

### Literatura

- [1] Alloway BJ. Heavy Metals in Soils. London: Chapman & Hall; 1995.
- [2] Nica DV, Bura M, Gergen I, Harmanescu M, Bordean DM. Bioaccumulative and conchological assessment of heavy metal transfer in a soil-plant-snail food chain. *Chem Cent J.* 2012;6(55):1-15. DOI: 10.1186/1752-153X-6-55.
- [3] Popovic D, Bozic T, Stevanovic J, Frontasyeva M, Todorovic D, Ajtic J, et al. Concentration of trace elements in blood and feed of homebred animals in Southern Serbia. *Environ Sci Pollut Int Res.* 2010;17(5):1119-1128. DOI: 10.1007/s11356-009-0274-6.
- [4] Notten MJ, Oosthoek AJ, Rozema J, Aerts R. Heavy metal concentrations in a soil-plant-snail food chain along a terrestrial soil pollution gradient. *Environ Pollut.* 2005;138(1):178-190.
- [5] Kabata-Pendias A. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue. *Geoderma.* 2004;122:143-149.
- [6] Khan S, Hesham Ael-L, Qiao M, Rehman S, He JZ. Effects of Cd and Pb on soil microbial community structure and activities. *Environ Sci Pollut Int Res.* 2010;17(2):288-296. DOI: 10.1007/s11356-009-0134-4.
- [7] Degórski M. Gleba jako indykator zmian w środowisku przyrodniczym. *Przegląd Geograf.* 2005;77(1):37-55.
- [8] Kabata-Pendias A, Pendias H. Biogeochemia pierwiastków śladowych. Warszawa: Wyd Nauk PWN; 1999.
- [9] Gorlach E, Gambuś F. Potencjalne toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość, przeciwdziałanie). *Zesz Probl Post Nauk Roln.* 2000;472:275-296.
- [10] Bojko A. Zawartość metali ciężkich w glebie, korze i liściach drzew w rejonie oddziaływania emisji huty miedzi "LEGNICA" na Dolnym Śląsku. *Chem Inż Ekol S.* 2006;13(2):277-284.
- [11] Gworek B, Dečkowska A, Pierścieniak M. Traffic pollutant indicators: Common Dandelion (*Teraxacum officinale*), Scots Pine (*Pinus silvestris*), Small-Leaved Lime (*Tilia cordata*). *Pol J Environ Stud.* 2011;1:87-92.
- [12] Grigalavičienė I, Rutkoviėnė V, Marozas V. The accumulation of heavy metals Pb, Cu and Cd at roadside forest. *Soil. Pol J Environ Stud.* 2005;14(1):109-115.
- [13] Baslar S, Dogan Y, Yenil N, Karagoz S, Bag H. Trace element biomonitoring by leaves of *Populus nigra* L. from Western Anatolia, Turkey. *J Environ Biol.* 2005;26:665-668.
- [14] Sawidis T, Breuste J, Mitrovic M, Pavlovic P, Tsigaridas K. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. *Environ Pollut.* 2011;159(12):3560-3570. DOI: 10.1016/j.envpol.2011.08.008.
- [15] Samecka-Cymerman A, Kosior G, Kempers AJ. Comparison of the moss *Pleurozium schreberi* with needles and bark of *Pinus sylvestris* as biomonitors of pollution by industry in Stalowa Wola (southeast Poland). *Ecotoxicol Environ Saf.* 2006;65(1):108-117.
- [16] Pöykiö R, Perämäki P, Niemelä M. The use of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) bark as a bioindicator for environmental pollution monitoring along two industrial gradients in the Kemi-Tornio area, northern Finland. *Int J Environ Anal Chem.* 2005;85(2):127-39. DOI: 10.1080/03067310412331330758.

- [17] Kuang YW, Zhou GY, Wen DZ, Liu SZ. Heavy metals in bark of *Pinus massoniana* (Lamb.) as an indicator of atmospheric deposition near a smeltery at Qujiang, China. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2007;14(4):270-275. DOI: 10.1065/espr2006.09.344.
- [18] Dogan Y., Ugulu I, Baslar S. Turkish Red Pine as a biomonitor: A comparative study of the accumulation of trace elements in the needles and bark. *Ekoloji*. 2010;19(75):88-96. DOI: 10.5053/ekoloji.2010.751.
- [19] Kaya G, Ozcan C, Yaman M. Flame atomic absorption spectrometric determination of Pb, Cd, and Cu in *Pinus nigra* L. and *Eriobotrya japonica* leaves used as biomonitors in environmental pollution. *Bull Environ Contam Toxicol*. 2010;84(2):191-196. DOI: 10.1007/s00128-009-9865-7.
- [20] Gueguen F, Stille P, Lahd Geagea M, Boutin R. Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring - part I: trace element analysis. *Chemosphere*. 2012;86(10):1013-1019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.11.040.
- [21] Marko-Worłowska M, Chrzan A, Łaciak T. Scots pine bark, topsoil and pedofauna as indicators of transport pollutions in terrestrial ecosystems. *J Environ Sci Health. Part A*. 2011;46(2):138-148. DOI: 10.1080/10934529.2010.500896.
- [22] Medwecka-Kornaś A, Kozłowska H, Gawroński S, Matysiak E. Właściwości wyciągów z kory sosny (*Pinus sylvestris* L.) jako wskaźniki zanieczyszczeń w Ojcowskim Parku Narodowym. *Fragm Flor Geobot Pol*. 1989;34(3-4):425-444.
- [23] Szczepanowicz B, Gawroński S. Wodne wyciągi kory sosny jako wskaźnik zanieczyszczenia atmosfery. *Sylvan*. 2000;144(2):107-118.
- [24] Marko-Worłowska M, Kozik R. Suggestions of student exercises on methods of measuring immission of acidifying compounds and their effects on the natural environment. *Chem Didact Ecol Metrol*. 2010;15(2):205-208.
- [25] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz jakości ziemi. DzU 2002, Nr 165, poz. 1359.
- [26] Kłos A, Rajfur M, Waclawek M, Waclawek W. Accumulation of micro- and macroelements in mosses and lichens. *Ecol Chem Eng S*. 2008;15(3):397-423.

## CONTENT OF HEAVY METALS IN SOIL AND IN PINE BARK

Institute of Biology, Pedagogical University in Krakow, Kraków

**Abstract:** The soil accumulates many chemical pollutants including heavy metals. In order to evaluate pollution of the environment the soil samples were taken on four forest stands in the Mogilski forest, in the Niepolomicka primeval forest, in Skalki Twardowskiego Landscape Park and in the grove in Zawada. At these stations also collected necrotic bark of the common pine (*Pinus sylvestris* L.), which is a popular tree in Poland. The outer bark of common pine is extremely sensitive biomarkers of environmental pollution. The content of heavy metals in the forest soils at four positions, and the bark of pine forest growing on these soils. Chemical analyses of heavy metals were performed by determining the contents of general forms of lead, cadmium, copper, nickel and zinc using the AAS method. The range of metals content in soils amounted to properly: 0.47-2.32 ppm d.m. Cd; 9.98-73.7 ppm d.m. Pb; 72.5-224.9 ppm d.m. Zn; 6.39-12.17 ppm d.m. Ni and 7.69-10.85 ppm d.m. Cu. The results indicate that the concentrations of heavy metals do not exceed the standards set out in the Regulation of the Minister of the Environment on soil quality standards and earth quality standards (Polish Journal of Laws DzU 2002 No. 165, item 1359 of 4 October 2002). The content of lead, copper and nickel in the studied soils were higher than in the bark of trees growing in this stations. The concentration of cadmium was varied at different positions. The highest content of Cd was observed both in the soil (2.32 ppm d.m.) and in the necrotic pine bark (1.55 ppm d.m.) in Skalki Twardowskiego Landscape Park, that is a part of Bielansko-Tyniecki Landscape Park.

**Keywords:** heavy metals, necrotic bark of pine, forest soil