

STUDIA I RAPORTY IUNG - PIB

ZESZYT 28(2)

2012

Stanisław Wróbel, Urszula Sienkiewicz-Cholewa, Adam Kaus, Aleksandr Mickiewicz

*Institut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa - Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

**REMEDIACJA GLEB ZANIECZYSZCZONYCH JAKO WAŻNY ELEMENT
BEZPIECZEŃSTWA PRODUKCJI ROŚLINNEJ***

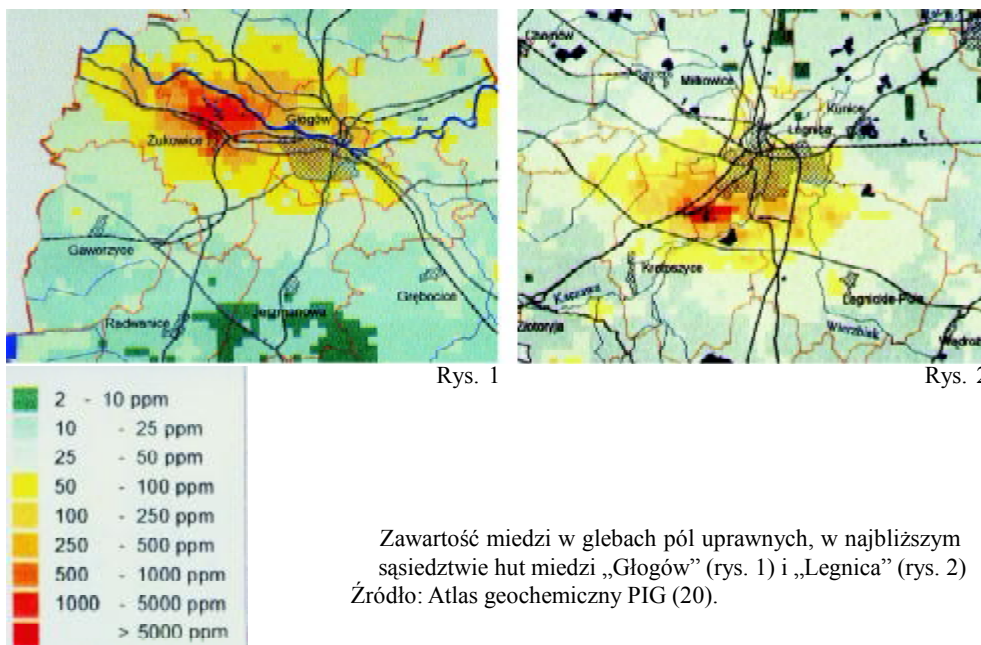
Wstęp

Zasadniczym celem nowoczesnego rolnictwa zrównoważonego jest produkcja bezpiecznej żywności o pożądanych przez konsumentów i przemysł parametrach jakościowych. Osiąganie tego celu uwarunkowane jest utrzymaniem odpowiedniego potencjału produkcyjnego gleb, w tym ograniczenie lub eliminacja zagrożeń dla środowiska rolniczego. W aktualnej strategii rolnictwa zrównoważonego cel produkcyjny stracił swoją priorytetową pozycję i stał się tylko jednym z kilku celów, które obecnie powinien zrealizować producent rolny. Należą do nich cele ekonomiczne, społeczne, ale przede wszystkim środowiskowe – ekologiczne. Aby sprostać tym wymogom w produkcji roślinnej niezbędne jest szczegółowe rozpoznanie warunków środowiska glebowego, szczególnie na obszarach narażonych na zanieczyszczenia antropogeniczne.

Jednym z ważniejszych problemów ekologicznych w rejonie Dolnego Śląska jest zanieczyszczenie gleb metalami śladowymi pochodzenia antropogenicznego, w których pierwszoplanową rolę odgrywają emisje przemysłu miedziowego KGHM Polska Miedź S.A. – z ośrodkami górnictwa miedzi i hutami „Legnica” oraz „Głogów I i II”. W ocenie IUNG-PIB problem zanieczyszczenia gleb nadmiarem metali na Dolnym Śląsku dotyczy przede wszystkim miedzi i cynku. Na podstawie stosowanych w IUNG-PIB kryteriów (13) szacuje się, że 13,2% gleb użytkowanych rolniczo na Dolnym Śląsku wykazuje I stopień oraz 6,45% II i wyższe stopnie zanieczyszczenia miedzią. Zanieczyszczenie cynkiem wynosi odpowiednio 22,5% oraz 1,55%. W znacznie mniejszym zakresie problem dotyczy niklu, ołowiu i kadmu (26).

Wyniki dotychczasowych badań wskazują na lokalny charakter zanieczyszczeń i występowanie wysokich stężeń miedzi na obszarach w bezpośrednim sąsiedztwie instalacji związanych z wydobywaniem i przeróbką rud (rys. 1 i 2). W znacznie mniejszym stopniu gleby te uległy zanieczyszczeniu cynkiem, ołowiem i kadmem.

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 2.6 w programie wieloletnim IUNG - PIB



Na Dolnym Śląsku, zwłaszcza w Sudetach i na Przedgórzu Sudeckim, prócz zanieczyszczeń antropogenicznych metalami w rejonie Legnicy i Głogowa jest wiele obszarów, na których dominują gleby antropogeniczne, dość często wzbogacone w różne substancje, na przykład w metale ciężkie. Związane jest to z występowaniem na niewielkich głębokościach rud metali, które eksploatowane były niekiedy już od średniowiecza – najpierw metodami odkrywkowymi, a później – podziemnymi (5).

Gleby takie, nawet jeśli uznane zostaną za spełniające standardy jakości, powinny być użytkowane ze szczególną ostrożnością. Gleby antropogeniczne charakteryzują się bowiem często mało stabilnymi warunkami, a wytworzona w nich równowaga chemiczna i biologiczna może zostać łatwo zachwiana w wyniku działania niekorzystnych czynników zewnętrznych (4, 12).

Do najważniejszych czynników decydujących o rozpuszczalności, a więc i dostępności dla roślin metali śladowych zdeponowanych w glebach zanieczyszczonych zaliczyć należy:

- zmiany odczynu gleby;
- zmiany zawartości i rodzaju substancji organicznej;
- zmiany warunków tlenowych (potencjału redox), np. warunki zalewowe;
- sposoby użytkowania gleb, uprawy i nawożenia;
- warunki atmosferyczne itp.

Dość skutecznym i niedrogim sposobem detoksykacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi jest ich wapnowanie. Metoda ta jest więc od wielu lat stosowana na obszarach rolniczych podlegających emisji KGHM Polska Miedź S.A. Wapnowanie powoduje częściowe unieruchomienie w glebie i ogranicza fitoprzyswajalność nadmiarów metali, nie likwidując jednak całkowicie problemu. Metale unieruchomione

tym sposobem w glebie stanowią bowiem nadal potencjalne ich źródło dla roślin. Przyczyną ich remobilizacji może być szereg czynników związanych z warunkami środowiska glebowego, w tym zmiany odczynu, zmiany warunków tlenowych (potencjału redox), zawartości i rodzaju substancji organicznej o różnej zdolności kompleksowania metali ciężkich itp. (8, 15, 32).

Także czynniki meteorologiczne i uprawowe, jak np. stosowane nawożenie i system uprawy gleby, mogą wpływać na zwiększenie dostępności metali dla roślin. Z chwilą zaistnienia takich warunków uzyskiwane plody rolne w pierwszej kolejności mogą cechować się zwiększonym poziomem zawartości w nich metali, nie spełniając wymogów określonych w Białej Księdze ds. bezpieczeństwa żywności EUBŻ (White Paper of Food Safety EFSA); (Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE, Nr 178/2002 z 28 stycznia 2002 r.); (6). W następnym etapie fitotoksyczność metali ciężkich ograniczać może również poziom uzyskiwanych plonów.

Zakres i metody badań

Miedź i cynk należą do grupy podstawowych mikroelementów pełniących ważne funkcje metaboliczne w organizmach żywych. Szkodliwość tych metali wynika wyłącznie z ich występowania w środowisku w nadmiernych ilościach. Powyższe przesłanki zdecydowały o podjęciu w pierwszej kolejności badań nad fitotoksycznością ich nadmiarów w środowisku glebowym.

Cykl badań zrealizowanych w ZHiTUR IUNG-PIB nad zagadnieniem fitotoksyczności metali ciężkich dla roślin uprawianych na glebach zanieczyszczonych oraz skutecznością ich remediacji oparto na dwóch seriach doświadczeń przeprowadzonych w hali wegetacyjnej Stacji Doświadczalnej IUNG-PIB w Jelczu-Laskowicach. Oceniano dostępność i fitotoksyczność dla roślin metali z gleb zanieczyszczanych symulacyjnie. Uwzględniano zagadnienie przeciwdziałania stwierdzanym zjawiskom fitotoksyczności metali ciężkich poprzez dodatki sorbentów organicznych, węgla wapnia lub związków fosforowych. Każda z dwóch serii doświadczeń obejmowała trzy jednoroczne doświadczenia wazonowe, powtarzane w kolejnych latach. Oceniano w nich fitotoksyczność symulacyjnego zanieczyszczenia gleby lekkiej (piasek gliniasty lekki) nadmiarem miedzi (seria 1 z pszenżytem jarym) oraz nadmiarem miedzi i cynku (seria 2 z gorczycą białą).

Doświadczenia założono jako dwuczynnikowe według schematu:

Czynnik I rzędu:

- **seria 1:** poziomy zanieczyszczenia gleby miedzią w mg Cu·kg⁻¹ suchej masy gleby, n = 5: A1 – 0; A2 – 75; A3 – 150; A4 – 300; A5 – 450;
- **seria 2:** poziomy zanieczyszczenia gleby miedzią względnie cynkiem w mg Cu (Zn)·kg⁻¹ suchej masy gleby, n = 4: A1 – 0; A2 – 150; A3 – 300; A4 – 450.

Czynnik II rzędu (seria 1 i 2): remediacja, dodatki torfu (T) lub humusu koproliowego (HK) oraz CaCO₃, n = 9: B1 – 0; B2 – T 3% suchej masy gleby; B3 – HK 3%

suchej masy gleby; B4 – CaCO_3 wg pojedynczej kwasowości hydrolitycznej gleby (1Hh); B5 – CaCO_3 wg 2Hh; B6 – CaCO_3 wg 1Hh + T 3%; B7 – CaCO_3 wg 1Hh + HK 3%; B8 – CaCO_3 wg 2Hh + T 1,5%; B9 – CaCO_3 wg 2Hh + HK 1,5%.

Jednostkami doświadczalnymi były wazony typu Wagnera mieszczące 6 kg gleby. Do badań użyto warstwy próchnicznej gleby płowej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego i kwaśnym odczynie. Była to gleba o wysokiej zawartości fosforu oraz średnio zasobna w pozostałe makro- i mikroelementy (K, Mg, B, Cu, Mn, Mo oraz Zn); (31).

Glebę zanieczyszczano, dodając metale przedsięwzię w postaci roztworu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ względnie $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w ilościach według schematu doświadczenia (warianty czynnika I rzędu: A).

Do remediacji stosowano torf wysoki – pH_{KCl} 5,7 – zawierający 56% substancji organicznej oraz humus kopolitowy wytworzony z obornika bydłęcego przez dżdżownic kalifornijskie (*Eisenia foetida*); (22,9% substancji organicznej, pH_{KCl} 6,2). Określano plony uprawianych roślin oraz wykonywano analizy chemiczne roślin i gleby po zakończeniu doświadczeń. Wyniki opracowano statystycznie, wykonując analizy wariancji, korelacji i regresji.

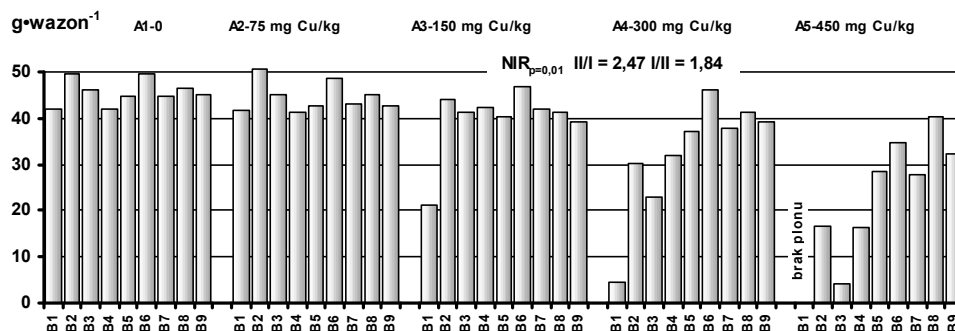
Obliczano następujące wskaźniki fitotoksyczności: indeks tolerancji roślin (T_1) = iloraz masy plonu uzyskanego na glebie zanieczyszczonej i masy plonu na glebie naturalnej (kontrolnej), indeks koncentracji metalu (C_1) = stosunek zawartości metalu w roślinie uprawianej na glebie zanieczyszczonej do zawartości metalu w roślinie uprawianej na glebie naturalnej, indeks bioakumulacji metalu (B_1) = iloraz przyrostu zawartości metalu w roślinie uprawianej na glebie zanieczyszczonej i przyrostu jego koncentracji w tej glebie w stosunku do gleby naturalnej.

Wyniki badań i dyskusja

Pierwsza seria doświadczeń. W doświadczeniach wegetacyjnych z pszenżytem jarym odmiany Wanad oceniano fitotoksyczność czterech poziomów zanieczyszczenia gleby nadmiarem miedzi oraz skuteczność różnych metod jej detoksykacji.

Słabe zanieczyszczenie gleby miedzią ($75 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$) nie wpłynęło na plonowanie pszenżyta. Przy kolejnych trzech wyższych poziomach, w obiektach bez remediacji, spadki plonów ziarna wynosiły odpowiednio 63%, 93% i 100%, w odniesieniu do obiektu kontrolnego. Stosowana remediacja istotnie zwiększała plony ziarna pszenżyta, przy czym najbardziej skuteczne w przywracaniu zdolności plonotwórczej gleby było łączne stosowanie torfu i węglanu wapnia (obiekty B6 i B8). Tym sposobem możliwe było odzyskanie utraconego plonu w zakresie od 81% w podbloku A5 ($450 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$) do 94% przy zanieczyszczeniu $150 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$ (podblok A3); (rys. 3).

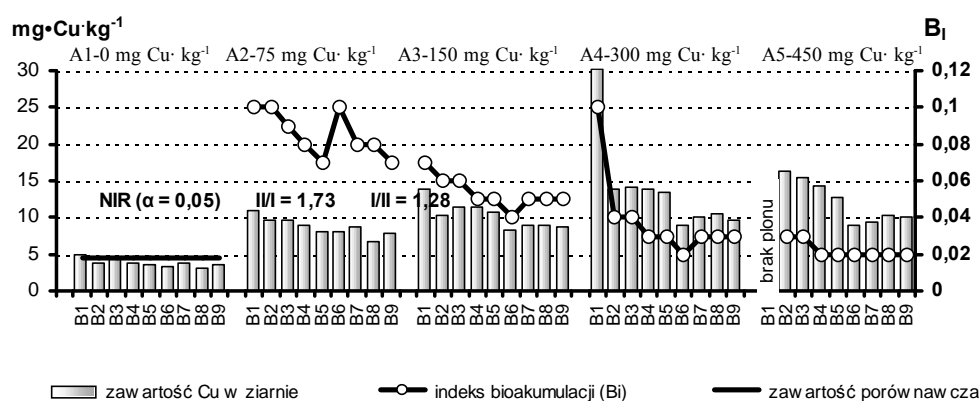
Brak plonu w obiekcie A5B1 uniemożliwił ocenę zawartości miedzi w ziarnie uzyskanym na najsilniej zanieczyszczonej glebie bez remediacji. Wykonując taką ocenę w obiektach poddanych remediacji na wszystkich poziomach zanieczyszczenia można zauważyć, że nasilające się zanieczyszczenie gleby w doświadczeniu nie powodowało



Rys. 3. Plony ziarna pszenżyta jarego z obiektów doświadczenia (średnio z 3 lat)
 Źródło: Nowak-Winiarska K., 2009 (23).

proporcjonalnych przyrostów koncentracji miedzi w ziarnie pszenżyta (rys. 4). Efekt ten wiąże się z właściwościami przystosowawczymi roślin uprawnych, polegającymi na zdolności regulowania dopływu substancji niepożądanych do organów generatywnych. Do najważniejszych mechanizmów regulacji pobierania nadmiarów miedzi zaliczyć należy zdolność tkanek korzeni do ograniczania transportu nadmiernych jej ilości do części nadziemnych (11, 17, 18, 22). W wyniku tego wzrost poziomu zanieczyszczenia gleby w doświadczeniu nie powodował proporcjonalnych przyrostów koncentracji miedzi w ziarnie pszenżyta.

Potwierdzeniem istnienia bariery na drodze transportu miedzi z gleby do rośliny są obliczone indeksy bioakumulacji miedzi (B_i). Wskaźnik B_i jako iloraz przyrostu zawartości metalu w roślinie uprawianej na glebie zanieczyszczonej do przyrostu jego koncentracji w tej glebie informuje o zdolności roślin do kumulowania polutanta. W kolejnych podblokach doświadczenia, mimo wyraźnego wzrostu zanieczyszczenia gleby miedzią, wartości B_i układały się na zbliżonym poziomie (rys. 4).



zawartość porównawcza wg Fotymy i Mercika, 1995 (7): 4,4 mg Cu·kg⁻¹

Rys. 4. Indeks bioakumulacji miedzi (B_i) na tle zawartości miedzi w ziarnie pszenżyta jarego z obiektów doświadczenia (średnio z 3 lat)

Źródło: Nowak-Winiarska K., 2009 (23).

Najmniejsze wartości wskaźnika B_1 występowały w obiektach B6-B9, w których użyto torfu i humusu koproliowego łącznie z CaCO_3 .

Z wyjątkiem obiektu B1 (bez remediacji) w podbloku A4 – 300 mg $\text{Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$ (oraz z całą pewnością w podbloku A5 – 450 mg $\text{Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$, gdzie brak plonu uniemożliwił analizę chemiczną) zawartości Cu w ziarnie nie przekraczały 20 mg $\text{Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$, tj. dopuszczalnego poziomu koncentracji Cu w płodach rolnych przeznaczanych na cele konsumpcyjne (13).

Uzyskane wyniki wskazują, że pszenżyto jare może być uprawiane na glebach zanieczyszczonych miedzią bez remediacji do poziomu 150 mg $\text{Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$, bez obawy zanieczyszczenia ziarna nadmiarem tego metalu. Przy wyższym poziomie zanieczyszczenia miedzią (do 450 mg $\text{Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$ włącznie) należy przeciwdziałać transferowi nadmiaru tego metalu z gleby do roślin poprzez stosowanie sorbentów organicznych i wapnowanie. W obu przypadkach należy jednak liczyć się z podwyższoną zawartością Cu w ziarnie oraz spadkiem plonowania w porównaniu z uprawą na glebie o naturalnej koncentracji tego pierwiastka.

Analiza chemiczna gleby po zakończeniu doświadczeń potwierdziła korzystny wpływ stosowanych środków remediacji na właściwości chemiczne gleby. Stosowany dodatek torfu zwiększał zawartość substancji organicznej w zakresie 111-136%, natomiast humus koproliowy w zakresie 7-41%. Wapnowanie wg 2 Hh zastosowane łącznie z humusem zwiększało wartość pH_{KCl} o ponad 2 jednostki. Zmiany tych właściwości decydowały o immobilizacji nadmiaru Cu w glebie. Oznaczając tzw. miedź przyswajalną (tj. rozpuszczalną w 1 mol HCl dm^{-3}) wykazano, że 67-92% tego pierwiastka wprowadzonego do gleby uzyskuje najniższe wartości w obiektach z łącznym stosowaniem torfu i CaCO_3 . Wprawdzie fizjologicznie kwaśny charakter torfu nie sprzyjał immobilizacji Cu, jednak przeważały tutaj bardzo dobre właściwości sorpcyjne substancji organicznej zawartej w tym sorbencie (19); (tab. 1).

Druga seria doświadczeń. Według podobnego schematu jak w serii 1 przeprowadzono kolejną serię trzech jednorocznych doświadczeń wazonowych. Różnice polegały na włączeniu do schematu gleby zanieczyszczonej symulacyjnie cynkiem oraz rezygnacji z najniższego poziomu zanieczyszczenia (75 mg $\cdot\text{kg}^{-1}$ gleby miedzi względnie cynku).

Użyto takiej samej gleby oraz materiałów do remediacji. Tym razem do badań wybrano roślinę dwuliścienną – gorczycę białą odmiany Salvo. Gorczycę zebrano w fazie przed kwitnieniem i określono wielkość plonu zielonej masy części nadziemnych.

W obiektach doświadczenia, gdzie nie stosowano remediacji obserwowano mocno opóźnione wschody gorczycy w stosunku do obiektu kontrolnego, przy wszystkich trzech poziomach zanieczyszczenia metalami. W ciągu kilku następných dni w wazonach tych nastąpiło żółknięcie, a następnie zamieranie roślin. Fitotoksyczność miedzi dodanej do gleby lekkiej już w ilości 150 mg $\cdot\text{kg}^{-1}$ redukowała plon gorczycy średnio o 92% ($T_i = 0,08$). Zbliżoną toksyczność cynku ($T_i = 0,10$) stwierdzano dopiero przy dwukrotnie silniejszym zanieczyszczeniu (300 mg $\text{Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$). Wyższe stężenia obu badanych metali w glebie powodowały całkowitą redukcję plonu gorczycy białej (tab. 2).

Tabela 1

Charakterystyka chemiczna gleby po zakończeniu doświadczenia (średnio z 3 lat badań)

Czynnik II rzędu	Czynnik I rzędu – poziom zanieczyszczenia gleby nadmiarem miedzi ($\text{mg Cu}\cdot\text{kg}^{-1}$)														
	A1 – 0			A2 – 75			A3 – 150			A4 – 300			A5 – 450		
	pH _{KCl}	mg Cu · kg ⁻¹	so %	pH _{KCl}	mg Cu · kg ⁻¹	so %	pH _{KCl}	mg Cu · kg ⁻¹	so %	pH _{KCl}	mg Cu · kg ⁻¹	so %	pH _{KCl}	mg Cu · kg ⁻¹	so %
B1	5,2	3,5	1,35	5,4	67,0	1,30	5,0	133	1,24	5,1	251	1,22	5,3	395	1,22
B2	4,9	2,8	2,92	4,9	58,5	2,76	4,7	114	2,88	4,8	217	2,83	4,6	331	2,84
B3	5,5	3,4	1,71	5,8	63,5	1,46	5,2	109	1,71	4,9	224	1,43	4,7	335	1,50
B4	6,5	2,7	1,37	6,8	66,5	1,29	6,1	115	1,28	5,9	232	1,15	5,7	353	1,29
B5	6,9	2,9	1,50	7,2	63,0	1,30	7,0	113	1,32	6,8	234	1,25	6,8	353	1,25
B6	6,3	2,6	2,47	6,2	57,5	2,49	5,9	110	2,44	6,1	210	2,68	5,8	316	2,94
B7	6,6	3,5	1,68	6,6	66,0	1,55	6,3	112	1,45	6,2	217	1,47	6,0	348	1,57
B8	6,9	2,5	1,76	7,1	60,5	1,92	6,8	117	2,06	6,7	223	1,96	6,6	343	1,96
B9	7,0	2,6	1,48	7,3	59,5	1,34	7,0	118	1,38	7,0	238	1,40	6,8	362	1,31
NIR p=0,01	0,7	r.n.	0,51	0,2	5,9	0,74	0,7	8,0	0,49	0,5	6,0	0,47	0,6	7,0	0,50

Cu oznaczona w 1 mol HCl·dm⁻³

so – substancja organiczna

Źródło: Nowak-Winiarska K., 2009 (21).

Tabela 2

Indeksy tolerancji (T_i)* gorczycy białej (wyniki średnie)

Remediacja czynnik II	Poziomy zanieczyszczenia gleby w $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (czynnik I rzędu)						
	A1 gleba naturalna Plon (g-na wazon)	A2 – 150		A3 – 300		A4 – 450	
		Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
B1	106,2	0,08	0,28	0,00	0,10	0,00	0,00
B2	168,1	0,44	0,46	0,21	0,13	0,02	0,00
B3	139,3	0,30	0,49	0,15	0,37	0,01	0,15
B4	136,2	0,48	0,64	0,12	0,38	0,01	0,16
B5	140,9	0,51	0,56	0,20	0,45	0,07	0,49
B6	181,1	0,79	0,63	0,47	0,56	0,33	0,24
B7	166,2	0,70	0,73	0,30	0,67	0,13	0,55
B8	162,6	0,58	0,56	0,48	0,65	0,31	0,33
B9	163,9	0,64	0,82	0,35	0,77	0,16	0,53

* Indeks tolerancji rośliny (T_i) = stosunek masy plonu uzyskanego na glebie skażonej do uzyskanego na glebie naturalnej (3).

Źródło: S. Wróbel, 2007 (25).

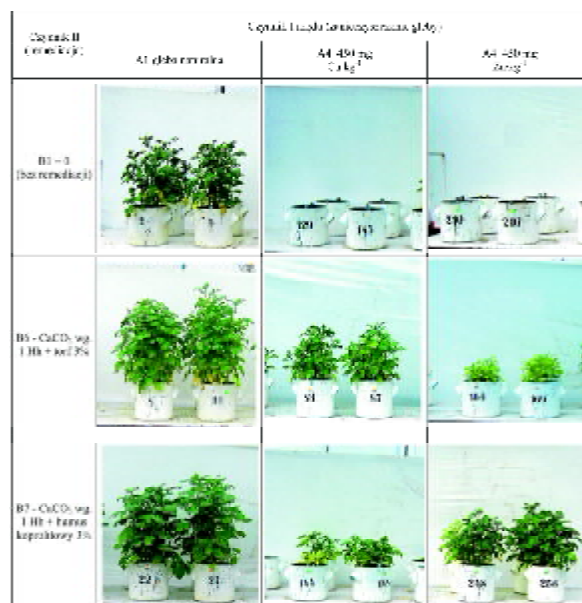
Dodatki torfu i humusu oraz wapnowanie skutecznie łagodziły toksyczność nadmiarów metali w glebie, poprawiając warunki rozwoju gorzycy. W warunkach najsilniejszego zanieczyszczenia gleby, tj. 450 mg metalu·kg⁻¹ gleby, możliwe było odzyskanie do 33% przy skażeniu miedzią oraz do 55% przy skażeniu cynkiem plonu z gleby naturalnej. Działanie detoksykacyjne torfu było lepsze w obiektach skażonych miedzią, podczas gdy humus kopolitowy okazał się bardziej efektywny na glebie skażonej cynkiem. Wapnowanie istotnie poprawiało skuteczność działania obu sorbentów (tab. 2 i 3).

Zanieczyszczenie na poziomie 150 mg Cu·kg⁻¹ gleby spowodowało wielokrotny przyrost jej zawartości w biomase gorzycy (500-700%), jednak kolejne dawki nie wywołały już tak dużych zmian (tab. 4). W wyniku tego zawartość miedzi rzadko przekraczała 50 mg Cu·kg⁻¹ suchej masy określonej jako wartość progowa dla roślin pastewnych (13). Zawartość cynku w roślinach zwiększała się natomiast wraz ze wzrostem poziomu zanieczyszczenia, znacznie przekraczając dopuszczalną wartość graniczną (100 mg Zn·kg⁻¹) i osiągając poziom ponad 3000 mg Zn w kg suchej masy roślin (tab. 4). Przy tej koncentracji cynku w gorzycy uzyskiwano jeszcze mocno zredukowane plony zielonej masy (tab. 2 i 4).

Krytyczny poziom toksycznej zawartości cynku dla roślin w glebach lekkich jest niski i w warunkach kwaśnego odczynu może kształtować się już na poziomie około

Tabela 3

Reakcja gorzycy białej w obiektach najsilniej zanieczyszczonych (450 mg Cu/Zn·kg⁻¹) na zastosowaną remediację



Źródło: badania własne.

Tabela 4

Zawartość miedzi i cynku ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) w częściach nadziemnych gorczyicy białej z obiektów doświadczenia (wyniki średnie)

Czynnik II (remediacja)	Czynnik I rzędu (zanieczyszczenie gleby)							
	A1		A2		A3		A4	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
B1	6,20	230	44,8	b.m	b.m.	b.m	b.m.	b.m
B2	4,52	175	34,6	1932	36,5	3085	44,5	b.m
B3	4,80	122	25,6	1018	44,2	2795	b.m.	2230
B4	4,33	70,4	30,9	627	55,2	1914	b.m.	2082
B5	3,97	38,9	25,4	344	54,9	791	50,2	1237
B6	4,13	92,4	22,5	573	28,7	1567	33,7	3026
B7	4,41	61,9	22,3	217	38,2	597	30,3	1401
B8	4,20	53,8	22,5	188	39,6	640	36,0	1709
B9	4,29	44,5	24,8	166	41,8	448	41,1	1249

b.m. – brak materiału roślinnego do analiz

Źródło: Wróbel S. i in. 2005 (26), Wróbel i Nowak 2005 (27).

40 $\text{mg Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$, oznaczonego w roztworze 1 mol $\text{HCl}\cdot\text{dm}^{-3}$ (27). Również wysokie stężenia Zn w biomase roślin znacznie częściej obserwuje się na glebach lekkich skażonych tym metalem niż na glebach bardziej zwięzłych, co wykazali Spiak i in. (25).

Potwierdzeniem opisanych zależności są również obliczone indeksy bioakumulacji (B_1), które jako stosunek przyrostu zawartości metalu w roślinie z danego wariantu doświadczenia do przyrostu jego zawartości w glebie (w odniesieniu do gleby naturalnej) obrazują zakres przemieszczania się metalu z gleby do tkanek roślinnych (16). Ograniczona zdolność gorczyicy do kumulowania miedzi w częściach nadziemnych ujawniała się w postaci stopniowego spadku poziomu wartości B_1 w warunkach największej kontaminacji gleby (podbloki A3 i A4); (rys. 5). Zależność ta nie dotyczyła wariantów doświadczenia z glebą zanieczyszczoną cynkiem (rys. 6).

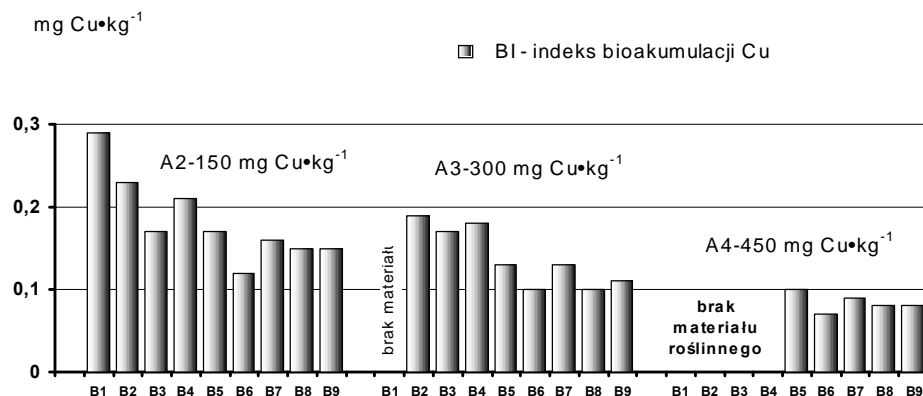
Opisane efekty remediacji były wynikiem zmian chemicznych gleby spowodowanych wprowadzaniem sorbentów i CaCO_3 . Najważniejsze z tych zmian to spadek zawartości przyswajalnych form metali, wzrost wartości pH i udziału substancji organicznej (tab. 5).

Negatywne oddziaływanie nadmiaru cynku na plonowanie gorczyicy oraz dodatni wpływ poprawy odczynu ujęto w zależność funkcyjną określoną równaniem regresji wielokrotnej:

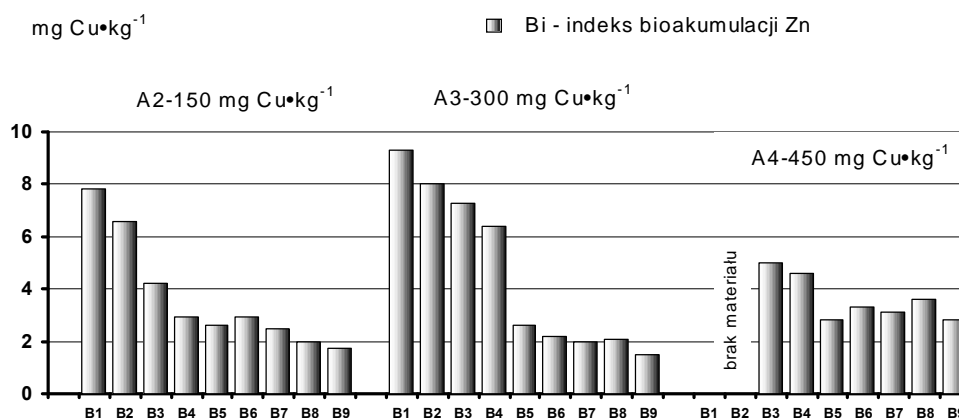
$$y = 33,97 + 19,77 \text{pH}_{\text{KCl}} - 0,30 \text{Zn} \quad R^2 = 0,68; p = 0,001$$

gdzie:

y – plon gorczyicy ($\text{g}\cdot\text{wazon}^{-1}$) pH_{KCl} – odczyn gleby (w 1 mol $\text{KCl}\cdot\text{dm}^{-3}$)Zn – zawartość w glebie cynku rozpuszczalnego w 1 mol HCl dm^{-3} ($\text{mg Zn}\cdot\text{kg}^{-1}$).



Rys. 5. Wartości indeksów bioakumulacji (Bi) miedzi w obiektach doświadczenia (wyniki średnie)
Źródło: badania własne, S. Wróbel, 2007 (30).



Rys. 6. Wartości indeksów bioakumulacji (Bi) cynku w obiektach doświadczenia (wyniki średnie)
Źródło: badania własne, S. Wróbel, 2007 (30).

Podsumowanie

Gleba jest podstawowym źródłem składników mineralnych dla roślin uprawnych, które obok energii słonecznej, wody i powietrza warunkują właściwy ich rozwój i odpowiedni poziom plonowania. Zanieczyszczenie środowiska glebowego stanowi zagrożenie łańcucha troficznego gleba – roślina – zwierzę – człowiek. Miedź i cynk w naturalnych stężeniach to ważne dla organizmów żywych mikroelementy, spełniające ważne funkcje metaboliczne. Jednak ich nadmiary wiążą się nie tylko z niebezpieczeństwem fitotoksyczności, lecz również zagrożeniem zdrowia ludzi i zwierząt. Opracowanie skutecznych i niedrogich sposobów przeciwdziałania tym zjawiskom jest zagadnieniem aktualnym, uzasadnionym licznymi aktami ustawodawstwa krajowego i unijnego (2, 9).

Tabela 5

Charakterystyka chemiczna gleby z obiektów najsilniej zanieczyszczonych po zakończeniu doświadczenia (średnio z 3 lat)

Czynnik II (remediacja)	Czynnik I rzędu (zanieczyszczenie gleby)							
	A3 – 300 mg·kg ⁻¹				A4 – 450 mg·kg ⁻¹			
	pH	Cu	Zn	C org.	pH	Cu	Zn	C org.
B1	4,4	270	249	1,27	4,6	380	442	1,13
B2	4,7	215	223	2,70	4,7	296	346	2,72
B3	4,8	216	216	1,41	4,7	354	434	1,45
B4	5,5	236	180	1,16	5,3	366	418	1,30
B5	6,8	235	176	1,21	6,8	374	381	1,15
B6	6,1	200	187	2,99	6,6	313	391	2,88
B7	5,9	215	146	1,45	6,8	352	394	1,41
B8	6,8	204	198	2,05	5,8	317	344	1,94
B9	6,6	221	173	1,65	6,1	324	375	1,33

Źródło: Wróbel, 2007 (25).

W obu seriach doświadczeń przeprowadzonych na glebie lekkiej symulacyjnie zanieczyszczanej nadmiarem Cu i Zn potwierdzona została teza o decydującej roli substancji organicznej i odczynu w immobilizacji nadmiarów tych metali w glebach mineralnych, prezentowana w licznych doniesieniach tematycznych (1, 8, 10, 14, 19, 21, 24). Wykazano większą skuteczność torfu niż humusu kopolitowego w ograniczaniu fitodostępności nadmiarów miedzi z gleby lekkiej. Produkcyjność gleby zanieczyszczonej cynkiem ulegała natomiast wyraźnej poprawie, gdy stosowano humus. Najbardziej skutecznym rozwiązaniem w stabilizacji nadmiarów badanych metali w glebie okazały się kombinacje obu tych sorbentów z CaCO₃. Potwierdziła to ocena porównawcza plonowania gorczycy w doświadczeniu wykonana za pomocą indeksów tolerancji roślin (T_i), a także ocena translokacji Cu i Zn z gleby do rośliny poprzez obliczenie indeksów bioakumulacji metali (B_i). Znaczenie praktyczne badanej metody przeciwdziałania fitotoksyczności gleby lekkiej zanieczyszczonej metalami ciężkimi należy ocenić w warunkach polowych (np. w rejonie oddziaływania emisji hutnictwa miedzi), gdzie możliwe byłoby również określenie efektów następczych zastosowania sorbentów organicznych.

W badaniach wykazano również, że metoda ekstrakcji Cu i Zn z gleby przy zastosowaniu 1 mol HCl·dm⁻³, używana rutynowo w stacjach chemiczno-rolniczych do oznaczania tzw. przyswajalnych form mikroelementów, może być stosowana w diagnostyce zanieczyszczenia gleb lekkich tymi metalami.

Literatura

1. Adhikari T., Mandal B.: Effect of lime and organic matter on distribution of zinc, copper, iron, and manganese in acid soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1999, **30**, **13 & 14**: 1819-1829.
2. Bailey S. E., Olin T. J., Bricka R. M., Adrian D. D.: A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.*, 1999, **33(11)**: 2469-2479.
3. Beckett P. H. T., Davis R. D.: Upper critical levels of toxic elements in plants. *New Phytol.*, 1997, **79**: 95-106.
4. Bender J., Gilewska M.: Rekultywacja w świetle badań i wdrożeń, *Rocz. Glebozn.*, 2004, **55(2)**: 29-46.
5. Dziekoński T.: Wydobycie i metalurgia kruszców na Dolnym Śląsku od połowy XIII do połowy XX wieku. PAN, Wrocław, 1972, 309-315.
6. Dziennik Urzędowy U.E: Rozporządzenie (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 28.01.2002 r. ustanawiające ogólne zasady i wymagania prawa żywnościowego, powołujące Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności oraz ustanawiające procedury w zakresie bezpieczeństwa żywności. 2002, 463-486.
7. Elkhatab E. A., Mahdy A. M., Saleh M. E., Batakhat N. H.: Kinetics of copper desorption from soils as affected by different organic ligands. *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, 2007, **4(3)**: 331-338.
8. Fotyma M., Mercik S.: *Chemia rolna*. PWN, Warszawa, 1995, 1-356.
9. Gorlach E., Gambuś F.: The effect of liming adding peat and phosphorus fertilization on the uptake of heavy metals by plants. *Pol. J. Soil Sci.*, XXIV, 1991, **2**: 199-204.
10. Gunkel P., Jezequel K., Fabre B.: Temporal evolution of copper distribution in soil fractions, influence of soil pH and organic carbon level on copper distribution. *Environ. Technol.*, 2002, **23(9)**: 1001-1008.
11. Islam E., Yang X., He Z., Mahmood Q.: Assessing potential dietary toxicity of heavy metals in selected vegetables and food crops. *J. Zhejiang University, Science B*, 2007, **8**: 1-13.
12. Jisu B., Hesterberg D.: Dissolution of trace element contaminants from two coastal plain soils as affected by pH. *J. Environ. Qual.*, 2003, **33(3)**: 891-901.
13. Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H., Wittek T.: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. IUNG Puławy, 1993, **P(53)**.
14. Kabata-Pendias A.: Effect of lime and peat on heavy metal uptake by plants from soils contaminated by an emission of copper smelter. *Rocz. Glebozn.*, 1979, **30(3)**: 323-328.
15. Karczevska A.: Formy miedzi w silnie zanieczyszczonych glebach LGOM-u oraz ich przemiany związane z warunkami zawodnienia. Miedź i molibden w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. *Zesz. Nauk. Kom. „Człowiek i Środowisko”*, 1996, **14**: 240-246.
16. Kiekens L., Camerlynck R.: Determination of upper critical level heavy metals in plants. *Prot. VD LUFA Congress, Munster*, 1992, 255-261.
17. Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E., Igras J.: Applicability of energy crops for metal phytostabilization of soils moderately contaminated with copper, nickel and zinc. *J. Food Agric. Environ.*, 2011, **9(3-4)**: 132-136.
18. Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E.: Copper concentration in the top plant tissue as an indicator of Cu toxicity. *EJPAU*, 2003, **6(1)**: Ser. Environmental Development.
19. Kyzioł J.: Sorpcja i siła wiązania wybranych jonów metali ciężkich z substancją organiczną na przykładzie torfów. PAN IPIŚ Zabrze, 2002, 1-97.
20. Lis J., Pasieczna A.: Atlas geochemiczny Polski 1:2500 000. PIG Warszawa, 1995, 1-34.
21. Ma Y., Lombi E., Nolan A. L., McLaughlin M. J.: Short-term natural attenuation of copper in soils: Effects of time, temperature and soil characteristics. *Environ. Toxic. Chem.*, 2006, **25**: 652-658.
22. Nan Z., Zhao C., Li J., Fahu Chen F., Sun W.: Relation between soil properties and selected heavy metals concentration in spring wheat (*Triticum aestivum* L.) grown on contaminated soils. *Water Air & Soil Poll.*, 2002, **133(1-4)**: 205-213.

23. Nowak - Winiańska K.: Skuteczność substancji organicznej i wapnowania w ograniczaniu dostępności miedzi dla pszenżyta jarego. Rozpr. doktorska. ZHiTUR IUNG-PIB Wrocław, 2009, 1-119.
24. Rijkenberg M. J. A., Depre C. V.: Heavy metal stabilization in contaminated road-derived sediments. *Sci. Total Environ.*, 2010, **408**: 1212-1220.
25. Spiak Z., Romanowska M., Radóła J.: Toksyczna zawartość cynku w glebach dla różnych gatunków roślin uprawnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 2000, **471**: 1125-1134.
26. Stan i zmiany właściwości gleb użytkowanych rolniczo w województwie dolnośląskim w latach 2000–2005. Praca zbiorowa pod red. T. Stuczyńskiego. IUNG-PIB Puławy-Wrocław, 2007, 1-223.
27. Stanisławska-Głubiak E., Wróbel S., Gembarzewski H.: Wyznaczenie liczb granicznych toksycznej dla roślin zawartości w glebie cynku rozpuszczalnego w 1 mol HCl·dm⁻³. *Rocz. Glebozn.*, LII., 2001, **3/4**: 53-60.
28. Wróbel S., Hryńczuk B., Nowak K.: Nawożenie organiczne i regulacja odczynu gleby jako czynniki ograniczające fitotoksyczność miedzi w uprawie gorczyicy białej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 2005, **506**: 541-547.
29. Wróbel S., Nowak K.: Działanie torfu i wermikompostu w przywracaniu produktywności gleby lekkiej skażonej cynkiem. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 2005, **506**: 549-556.
30. Wróbel S.: Interaction of organic sorbents and liming in remediation of light soil contaminated with copper and zinc. *Biogeochemistry of trace elements*. Tsinghua University Press, Bei Jing., 2007, 931-933.
31. Zalecenia nawozowe. Cz. I: Liczby graniczne do wyceny zawartości w glebach makro- i mikroelementów. Praca zbiorowa. Wyd. IUNG Puławy, 1990, **P (44)**: 1-34.
32. Zhou L. X., Wong J. W. C.: Effect of dissolved organic matter from sludge and sludge compost on soil copper sorption. *J. Environ. Qual.*, 2001, **30(3)**: 878-883.

Adres do korespondencji:

prof. dr hab. Stanisław Wróbel
Zakład Herbologii i Techniki Uprawy Roli
IUNG-PIB
ul. Orzechowa 61
50-540 Wrocław
tel./fax: 71 363 87 07 w. 122
e-mail: s.wrobel@iung.wroclaw.pl