doi: 10.26114/sir.iung.2018.58.06

S T U D I A I R A P O R T Y IUNG-PIB

ZESZYT 58(12): 81-95 **2018**

Bożena Smreczak, Grzegorz Siebielec, Aleksandra Ukalska-Jaruga, Agnieszka Klimkowicz-Pawlas

Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach

OCENA ZAWARTOŚCI KADMU, CYNKU I OŁOWIU ORAZ BENZO(a)PIRENU W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO – DWADZIEŚCIA LAT MONITORINGU CHEMIZMU GLEB ORNYCH POLSKI*

Słowa kluczowe: obszary rolnicze, zanieczyszczenie, Zn, Cd i Pb, BaP, gleba

Wstęp

Jednym z wyzwań współczesnego rolnictwa jest produkcja dobrej jakości płodów rolnych o wysokich walorach użytkowych. Warunkiem osiągnięcia tego celu jest m.in. uprawa roślin konsumpcyjnych i paszowych na glebach niezanieczyszczonych. Do substancji szkodliwych dla właściwego funkcjonowania środowiska glebowego oraz zdrowia człowieka zalicza się różne grupy zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych. Wartości dopuszczalne dla tych związków w glebach ustala się na podstawie szeregu badań toksykologicznych i ekotoksykologicznych, których wyniki najczęściej odnosi się do całkowitej zawartości zanieczyszczeń (9). W niektórych przepisach uwzględnia się dodatkowe czynniki wpływające na oddziaływanie zanieczyszczeń lub ich mobilność jak na przykład głębokość występowania (6), właściwości gleby: wartość pH (6), wodoprzepuszczalność gruntów (5, 6) oraz zawartość materii organicznej (2, 6).

Do substancji szkodliwych, które są często spotykane w środowisku przyrodniczym zalicza się pierwiastki śladowe (PS) oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). PS i WWA występują w niewielkich ilościach we wszystkich glebach nie powodując niekorzystnych skutków ekologicznych. W przypadku, gdy ich zawartość przekracza dopuszczalne poziomy są traktowane jak substancje szkodliwe dla prawidłowego funkcjonowania środowiska glebowego. Nadmierna zawartość PS i WWA w glebach może wywoływać m.in. hamowanie kiełkowania nasion oraz

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 1.3 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

wzrostu i rozwoju siewek (15, 27), ograniczenie aktywności mikrobiologicznej wpływając negatywnie na przemiany azotu w glebach (15, 27) oraz nadmierną akumulację w organizmach glebowych m.in. bezkręgowcach (21, 38).

Wspomniane grupy zanieczyszczeń charakteryzują się odmiennymi właściwościami. Metale występują w glebach w formie jonowej i/lub w różnych formach związania z komponentami gleby. Mogą tworzyć sole kwasów organicznych i nieorganicznych, tlenki oraz połączenia z materią organiczną (12, 13). WWA to związki o właściwościach hydrofobowych, wykazujące silne powinowactwo do materii organicznej i tylko w nieznacznym stopniu rozpuszczają się w roztworze glebowym (16, 17, 18).

PS i WWA mogą pochodzić z podobnych źródeł tj. naturalnych i antropogenicznych oraz dostawać się do gleby w wyniku przemysłowej i rolniczej działalności człowieka (16, 17, 34). Wysokie stężenia niektórych metali w glebach są wynikiem budowy geologicznej skał zasobnych w te pierwiastki. Na przykład gleby brunatne wytworzone na serpentynitach zawierają wysokie stężenia niklu, a rędziny wytworzone na triasowych wapieniach i dolomitach diploporowych charakteryzują się wysoką zawartością kadmu, cynku, ołowiu oraz arsenu (14, 36). WWA, takie jak fenantren, chryzen czy perylen mogą powstawać w torfach i innych osadach organicznych na drodze biochemicznych przemian i diagenezy tych utworów (26). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne tworzą się w warunkach naturalnych, we wszystkich procesach niepełnego spalania materii organicznej, w tym podczas pożarów lasów i prerii oraz wybuchów wulkanów (17, 18, 20). Procesy te są także źródłem niektórych PS.

Substancje z omawianych grup są uwalnianie do atmosfery również w trakcie spalania paliw stałych i płynnych stosowanych w procesach przemysłowych. Nadmierna zawartość PS w glebach jest związana z działalnością górniczą i hutniczą, przemysłem chemicznym, garbarskim i in. Bogate w PS i WWA są różne rodzaje odpadów poprzemysłowych, żużli i popiołów, które zdeponowane na hałdach mogą być rozwiewane (14) i wraz z masami powietrza przenoszone na duże odległości powodując wtórne zanieczyszczenie obszarów przyległych (14). Wśród ważnych antropogenicznych źródeł obu grup zanieczyszczeń należy wymienić również transport samochodowy, systemy grzewcze i paleniska domowe, wykorzystujące jako opał węgiel kamienny o zróżnicowanej jakości i niejednokrotnie odpady komunalne przeznaczone do segregacji. PS i WWA emitowane do atmosfery ulegają adsorpcji na cząsteczkach pyłów i wraz z nimi trafiają do gleb w postaci suchego opadu oraz z opadami deszczu i śniegu. Pierwiastki śladowe i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne mogą osadzać się również na powierzchni liści, szczególnie roślin pokrytych dużą ilością wosków. Pozostałości takich roślin stanowią dodatkowe źródło zanieczyszczenia gleb (37).

Działalność rolnicza również może wpływać na wzrost zawartości zanieczyszczeń w glebach. Stosowanie niektórych rodzajów kompostów produkowanych z wykorzystaniem zanieczyszczonych roślin czy przetworzonych materiałów, jak kolorowe gazety czy farbowane drewno oraz komunalnych osadów ściekowych powoduje dodatkowe wprowadzenie różnych ilości PS i WWA do gleb. Metale do gleb wnoszone są też ze środkami ochrony roślin (np. Cu zawarta w siarczanie

miedzi) wraz z kopalinami stosowanymi do wapnowania gleb, niektórymi nawozami fosforanowymi i nawozami naturalnymi (m.in. obornikiem); (9, 12).

Pierwiastki śladowe pochodzące ze źródeł naturalnych i antropogenicznych podlegają w glebach cyklom biogeochemicznym (12, 13). Ich transport w profilach glebowych, przemieszczanie do wód gruntowych, oddziaływanie na organizmy żywe zależy przede wszystkim od właściwości gleb, m.in. zawartości frakcji ilastej i węglanów, odczynu, zawartości materii organicznej oraz wieku zanieczyszczenia i chemicznego charakteru pierwiastka. Porównanie udziału różnych form wybranych pierwiastków w glebie wskazuje, że niektóre z nich są mniej (Cr, Ni, Pb), natomiast inne są bardziej mobilne (Cd, Zn, Mn); (13). Związki z grupy WWA występują głównie w poziomie powierzchniowym gdzie ulegają sorpcji przez materię organiczną (41) i tylko w niewielkich ilościach mogą przemieszczać się w głąb profilu glebowego. Należy podkreślić, że właściwości gleb i zanieczyszczeń oraz czynniki klimatyczne i działalność człowieka w dużym stopniu modyfikują transport tych substancji w glebach (34).

WWA i PS wykazują zróżnicowaną szkodliwość dla ludzi i innych organizmów żywych. Do pierwiastków śladowych najbardziej istotnych dla ochrony zdrowia człowieka należą: kadm (Cd), ołów (Pb), arsen (As) i rtęć (Hg), a wśród WWA - benzo(a)piren (BaP). Szkodliwość PS wynika z ich podatności m.in. na łatwą absorpcję z przewodu pokarmowego i bioakumulację w różnych tkankach oraz uszkodzenia budowy łańcucha kwasów nukleinowych. Dla przykładu, Cd występujący w nadmiernych ilościach w organizmie człowieka może być przyczyną dysfunkcji nerek, odwapnienia kości i nadciśnienia. Nadmiar ołowiu negatywnie oddziałuje na ośrodkowy układ nerwowy i krwionośny, a wysokie stężenie cynku powoduje zmiany skórne i niedokrwistość (45). O ile dla kadmu i ołowiu nie stwierdzono istotnej pozytywnej roli dla funkcjonowania organizmu ludzkiego, to niedobór cynku odpowiada za poważne dysfunkcje organizmu ludzkiego, do których należy zaliczyć problemy dermatologiczne i ograniczenie funkcji rozrodczych (13, 45).

Benzo(a)piren jest przedstawicielem grupy pięciopierścieniowych WWA i został uznany przez Międzynarodową Agencję do Badań nad Rakiem za związek o udokumentowanym oddziaływaniu rakotwórczym. Ze względu na budowę przestrzenną cząsteczki posiadają tzw. „bay region", dzięki czemu BaP łatwo ulega przemianom do formy epoksydowej. Forma ta jest bardzo nietrwała, ale łączy się z DNA powodując nieodwracalne zmiany w budowie kwasu nukleinowego, które w konsekwencji prowadzą do powstawania zmian mutagennych, teratogennych i nowotworowych (18).

Ocenia się, że ponad 90% zanieczyszczeń dostaje się do organizmu człowieka z pożywieniem (17), dlatego dbałość o jakość gleb, w których są uprawiane rośliny konsumpcyjne i paszowe powinna stanowić jedno z najważniejszych działań w zakresie ochrony środowiska przyrodniczego, a zawartość substancji szkodliwych podlegać stałej kontroli. W Polsce monitoring zawartości zanieczyszczeń w glebach użytkowanych rolniczo jest prowadzony od dwudziestu lat. W latach 1993-2016

zmieniły się również kryteria wydzielania gleb określanych jako zanieczyszczone. Celem opracowania jest ocena zawartości kadmu, cynku i ołowiu oraz benzo(a)-pirenu – zanieczyszczeń najbardziej istotnych dla zdrowia ludzkiego − w glebach użytkowanych rolniczo na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat. W treści pracy opisano też systemy stosowane w naszym kraju do wyodrębniania gleb zanieczyszczonych oraz program *Monitoring chemizmu gleb ornych Polski* zapoczątkowany w 1995 r., służący do kontroli jakości i stopnia zanieczyszczenia gleb z obszarów rolniczych.

Kryteria oceny zawartości Zn, Pb, Cd i BaP w glebach

Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w glebach użytkowanych rolniczo odnoszą się do zawartości całkowitej (pseudo całkowitej) tych związków. W opinii niektórych naukowców, szczególnie akcentowanej w ostatnich latach, zawartość całkowita nie jest wyznacznikiem rzeczywistego narażenia środowiska i ludzi na szkodliwe oddziaływanie tych związków (28, 32), ale stanowi wiarygodną informację do wydzielenia terenów, na których istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia szkodliwych efektów (1, 34).

W Polsce limity uwzględniające całkowitą zawartość Zn, Pb i Cd oraz WWA w glebach użytkowanych rolniczo zostały wprowadzone odpowiednio w latach 1993 i 1996 (10), 2012 (5) oraz 2016 (6). Pierwsze propozycje kryteriów oceny stopnia zanieczyszczenia gleb PS i WWA były opracowane w Instytucie Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG) w Puławach. Dopuszczalne zawartości dla metali oraz zalecane użytkowanie gleb z obszarów rolniczych zaklasyfikowanych do zanieczyszczonych zostały przedstawione przez zespół pod kierunkiem prof. dr hab. A. Kabaty-Pendias (10, 11). Propozycje te dotyczyły zawartości pięciu pierwiastków: kadmu, cynku, ołowiu, miedzi i niklu w warstwie 0-20 cm użytków rolnych. Liczby graniczne w tym systemie oceny zaproponowano na podstawie analizy zawartości pierwiastków śladowych w glebach naszego kraju i szacunku przenoszenia metali w łańcuchu żywieniowym człowieka (11). Dane o zawartości PS w glebach Polski pochodziły z programu zleconego przez ówczesne Ministerstwo Rolnictwa i Gospodarki Żywnościowej, realizowanego w latach 1992-1997 przez IUNG i stacje chemiczno-rolnicze (10). O pracach z tego zakresu szerzej pisali też Smreczak i Jadczyszyn (35).

W propozycji kryteriów dla pierwiastków śladowych (10, 11), gleby zostały podzielone na trzy grupy: „a", „b" i „c" z uwzględnieniem zwartości frakcji spławialnej o średnicy cząstek < 0,02 mm, wartości pH-KCl i materii organicznej. Na przykład grupa „a" obejmowała mineralne gleby bardzo lekkie zawierające do 10% frakcji spławialnej, niezależnie od odczynu oraz gleby lekkie (od 10% do 20% frakcji spławianej) o odczynie od bardzo kwaśnego do lekko kwaśnego. W grupie „b" uwzględniono gleby lekkie o odczynie obojętnym, gleby średnie (20-35% frakcji spławialnej) i gleby ciężkie (> 35% frakcji spławialnej) o odczynie od bardzo kwaśnego do kwaśnego oraz gleby mineralno-organiczne bez względu na odczyn. Do grupy „c" zaliczono gleby średnie i ciężkie charakteryzujące się odczynem słabo

kwaśnym i obojętnym oraz gleby organiczne. Każdą z grup gleb podzielono na stopnie zanieczyszczenia od 0º do Vº i przypisano im wartości dopuszczalne, zróżnicowane dla poszczególnych metali. Stopień 0 odpowiadał glebom niezanieczyszczonym, a stopień V glebom bardzo silnie zanieczyszczonym. Dla grupy gleb „a" dopuszczalna zawartość przy 0 stopniu zanieczyszczenia wynosiła 0,3 $mg \cdot kg^{-1}$; 50 $mg \cdot kg^{-1}$ i 30 $mg \cdot kg^{-1}$, a dla stopnia V > 5 $mg \cdot kg^{-1}$; > 3000 $mg \cdot kg^{-1}$ oraz > 2500 $mg \cdot kg^{-1}$, odpowiednio dla kadmu, cynku i ołowiu (10, 11).

Pierwsza propozycja kryteriów oceny stopnia zanieczyszczenia gleb przez WWA i rolniczego wykorzystania gleb zawierających zróżnicowane stężenia tych związków była opracowana przez prof. dr hab. B. Maliszewską-Kordybach (19). Liczby graniczne w tej propozycji odnosiły się do sumy 13 WWA uwzględniającej węglowodory z listy Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (43) z wyjątkiem naftalenu, acenaftenu i acenaftylenu (19). Podobnie jak w przypadku metali propozycja ta obejmowała sześć stopni zanieczyszczenia gleb: od 0º do 5º, a zawartość WWA była obliczana z uwzględnieniem zawartości próchnicy i odnoszona do gleby zawierającej 2% frakcji organicznej. Zwartość dopuszczalna ∑13WWA w glebach niezanieczyszczonych (0º) wynosiła < 200 $\mu g \cdot kg^{-1}$, a w bardzo silnie zanieczyszczonych (5º) > 10 000 $\mu g \cdot kg^{-1}$ (19). Szczegółowe informacje dotyczące przedstawionych systemów oceny stopnia zanieczyszczenia gleb PS i WWA zawiera publikacja Terelak i in. (39, 40). Przedstawione kryteria, szczególnie w odniesieniu do PS były do 2002 r. szeroko stosowane do określania stopnia zanieczyszczenia gleb w naszym kraju, ale nie miały rangi przepisów prawnych.

W 2002 roku ukazało się Rozporządzenie Ministra Środowiska (5), które było aktem wykonawczym do Ustawy Prawo Ochrony Środowiska (7). Przepisy te nie tylko ustalały liczby graniczne dla zanieczyszczeń w odniesieniu do różnych kategorii użytkowania gruntów, ale także zawierały element wskazujący na powiązanie pomiędzy ochroną gleb i wód. Nowymi rozwiązaniami, które zostały wprowadzone w tych przepisach było odniesienie do wszystkich kategorii gruntów naszego kraju i ich podział na trzy grupy: „A", „B" i „C" . W grupach „B" i „C" dodatkowo została uwzględniona głębokość poziomów występowania zanieczyszczeń oraz wodoprzepuszczalność warstw podpowierzchniowych. Zanieczyszczenia uznane za istotne dla ochrony gleb w naszym kraju były podzielone na sześć grup, a w obrębie tych grup znalazło się wiele pojedynczych związków. Pierwszą grupę stanowiły metale. Wykaz PS, w porównaniu do propozycji z 1993 r., został uzupełniony o siedem kolejnych pierwiastków: arsen, bor, chrom, cynę, kobalt, mangan i rtęć. Grupę III stanowiły zanieczyszczenia węglowodorowe, a do podgrupy III/D zaliczono wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Lista pojedynczych WWA uwzględniała dziewięć związków oraz dodatkowo ich sumę. W przepisach z 2002 r. zawartość kadmu, cynku i ołowiu w powierzchniowej 30 cm warstwie gleb z obszarów rolniczych zaliczonych do grupy „B" nie mogła przekraczać odpowiednio: 4 $mg \cdot kg^{-1}$, 300 $mg \cdot kg^{-1}$ i 100 $mg \cdot kg^{-1}$, natomiast dla benzo(a)pirenu została ustalona na 0,03 $mg \cdot kg^{-1}$ i była ponad trzykrotnie niższa od zawartości granicznej (0,1 $mg \cdot kg^{-1}$) dla pozostałych węglowodorów uwzględnionych w przepisach (5).

Rozporządzenie z 2002 r. miało wielu krytyków ze względu na ustalone arbitralnie dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń oraz podział gleb tylko na dwie kategorie: niezanieczyszczone oraz zanieczyszczone. Wszystkie gleby zanieczyszczone musiały zostać poddane remediacji, a efektem tych zabiegów miało być zmniejszenie stężenia zanieczyszczeń do wartości poniżej liczby granicznej (5, 9).

Potrzeba aktualizacji tych przepisów spowodowała, że w 2016 r. ukazały się nowe regulacje prawne: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. (3). W przepisach tych, zaproponowano podział gleb na cztery grupy (I-IV) w zależności od kategorii użytkowania gruntów. Gleby użytkowane rolniczo zostały zaliczone do grupy II. Dla metali oraz metaloidu w glebach mineralnych (zawierających do 3,5% węgla organicznego) wprowadzono trzy podgrupy: II-1, II-2 i II-3 o zróżnicowanej zawartości frakcji spławialnej (średnica cząstek < 0,02 mm) oraz wartości pH-KCl. Zawartości dopuszczalne metali podano również dla gleb mineralno-organicznych i organicznych o zawartości węgla organicznego ≥ 3,5% (6), wzorując się na propozycjach z 1993 r. (11).

W przepisach tych pozostawiono, podobnie jak w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2002 r. (5), podział na warstwy, ale zróżnicowano ich głębokość w zakresach: 0-25 cm i 25-100 cm. Uwzględniono również wodoprzepuszczalność gruntów jako dodatkowy czynnik określania dopuszczalnych zawartości zanieczyszczeń w warstwie podpowierzchniowej. W świetle przepisów z 2016 (6) zawartość kadmu, cynku i ołowiu w warstwie do 25 cm gleb o zróżnicowanych właściwościach została ustalona odpowiednio w przedziałach : 2-5 mg·kg^{-1}; 300-1000 mg·kg^{-1}; 100-500 mg·kg^{-1} (tab. 1).

Tabela 1

Dopuszczalne zawartości kadmu, ołowiu i cynku oraz BaP w górnej warstwie (0-25 cm) gleb użytkowanych rolniczo, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r., Dz.U. poz. 1395

Zawartość frakcji spławialnej <0,02 mm	Pierwiastki śladowe									BaP		
	Cd			Pb			Zn					
	≤5,5	≤6,5	>6,5	≤5,5	≤6,5	>6,5	≤5,5	≤6,5	>6,5	≤5,5	≤6,5	>6,5
	Zawartości dopuszczalne (mg kg^{-1})											
Gleby mineralne >3,5% węgla organicznego												
<10%	2			100			300			0,1		
10-20%	2		3	100		250	300		500			
20-35%	3	5		250	500		500	1000				
>35%	3	5		250	500		500	1000				
Gleby mineralno- organiczne 3,5-6% węgla organicznego												
	3			250			500			0,1		
Gleby mineralno- organiczne i organiczne >6% węgla organicznego												
	5			500			1000			0,1		

Źródło: Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2016 (6)

Dla WWA podobnie jak w przepisach z roku 2002 nie uwzględniono właściwości gleb, ale podano listę 10 indywidualnych węglowodorów, wśród których przeważają

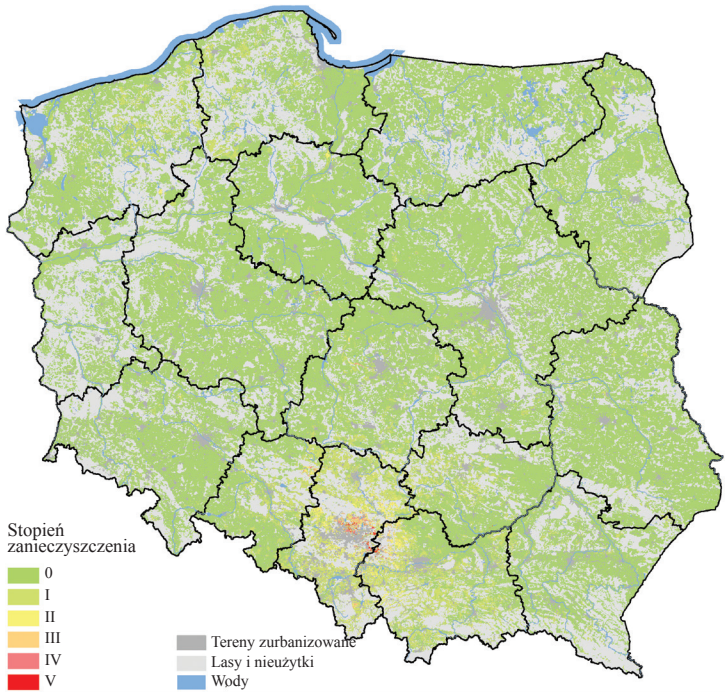
związki zawierające ≥ 4 pierścienie w cząsteczce. Niektóre z nich są uznane za rakotwórcze i potencjalnie rakotwórcze. Dopuszczalne zawartości całkowite poszczególnych WWA wymienionych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2016 r. (6) w glebach użytkowanych rolniczo nie mogą przekraczać 0,1 $mg \cdot kg^{-1}$ lub 0,2 $mg \cdot kg^{-1}$. Dla benzo(a)pirenu wartość tę ustalono na poziomie 0,1 $mg \cdot kg^{-1}$ i jest ona ponadtrzykrotnie wyższa od wprowadzonej w przepisach krajowych z 2002 r. (5).

Monitoring chemizmu gleb ornych Polski

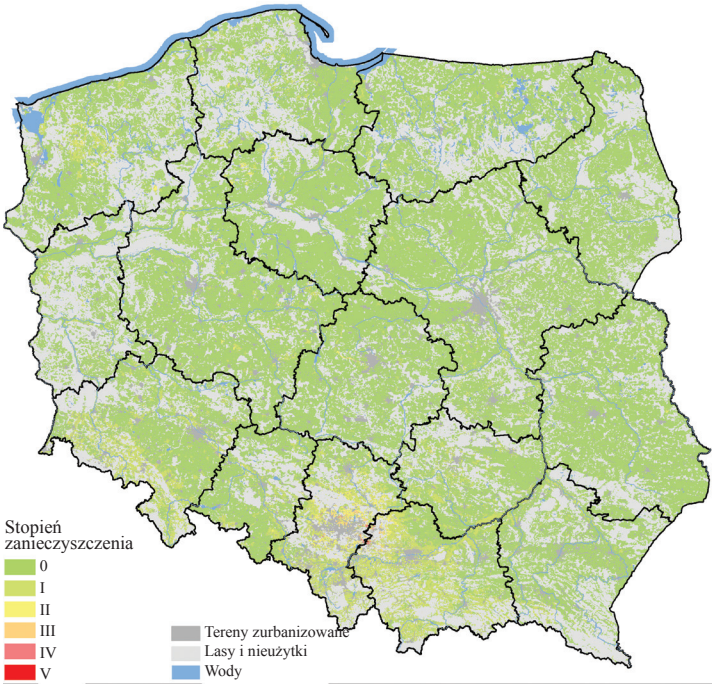
Od 1995 r. na terenie naszego kraju, w pięcioletnich odstępach czasu, są prowadzone badania właściwości gleb oraz zawartości różnych grup zanieczyszczeń. Pierwsza tura badań monitoringowych obejmowała analizę zawartości pięciu pierwiastków śladowych: Ni, Cd, Zn, Pb i Cu oraz sumę 13 WWA podczas gdy po dwudziestu latach od rozpoczęcia badań, w 2015 r. lista zanieczyszczeń oznaczanych w glebach użytkowanych rolniczo uwzględniała dwanaście metali i metaloid: Ba, Cr, Cd, Co, Sn, Zn, Mo, Pb, Ni, Cu, Hg i As, piętnaście indywidualnych WWA: naftalen, fluoren, fenantren, antracen, fluoranten, piren, bezno(a)antracen, chryzen, benzo(k)fluoranten, benzo(b)fluoranten, benzo(a)fluoranten, benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, indeno(1,2,3-c,d)piren oraz benzo(ghi)perylen; grupę pestycydów chloroorganicznych, w tym sumę p,p'DDE+p,p'DDD+p,p'DDT, a-HCH, b-HCH, g-HCH (lindan), aldrinę, deldrinę i endrinę oraz pestycydy związki nie chlorowe: maneb, atrazynę, carbofuran oraz carbaryl (29, 31).

Monitoring chemizmu gleb ornych Polski został ustanowiony po opublikowaniu mapy *World Map of the Status of Human-Induced Soil Degradation* (22), która wskazywała teren naszego kraju jako silnie zanieczyszczony pierwiastkami śladowymi. Przeprowadzone w latach 1992-1997 badania stanu zanieczyszczenia gleb użytkowanych rolniczo obejmujące ponad 48 600 próbek glebowych wykazały, że tylko około 2% z nich można uznać za silnie i bardzo silnie zanieczyszczone (rys. 1-3). Wykazano również, że występowanie wysokich stężeń m.in. Cd (rys. 1), Zn (rys. 2) i Pb (rys. 3) ma charakter lokalny i jest związane z działalnością przemysłową, w tym głównie górnictwem i hutnictwem metali nieżelaznych.

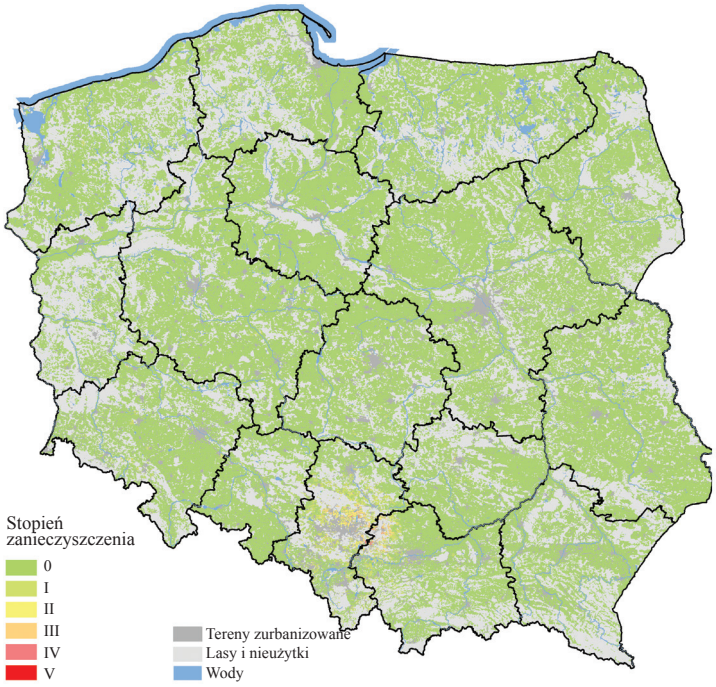
Na podstawie danych wynikowych z tego programu zlokalizowano na terenie kraju 216 punktów kontrolnych (rys. 4), z uwzględnieniem zróżnicowania pokrywy glebowej (typy, gatunki, rodzaje, kompleksy przydatności rolniczej, klasy bonitacyjne) oraz innych czynników środowiskowych, które mogą być przydatne w pozyskiwaniu informacji o stanie i zmianach właściwości zachodzących w glebach kraju (20, 30, 31, 39). Uwzględniono również rzeźbę terenu oraz występowanie obszarów ekologicznego zagrożenia, narażonych na gromadzenie się zanieczyszczeń w wyniku gospodarczej działalności człowieka.



Rys. 1. Przestrzenna ocena stanu zanieczyszczenia gleb użytkowanych rolniczo kadmem przeprowadzona na podstawie danych z lat 1992-1997 i kryteriów według Kabata-Pendias i in. (11)



Rys. 2. Przestrzenna ocena stanu zanieczyszczenia gleb użytkowanych rolniczo cynkiem przeprowadzona na podstawie danych z lat 1992-1997 i kryteriów według Kabata-Pendias i in. (11)



Rys. 3. Przestrzenna ocena stanu zanieczyszczenia gleb użytkowanych rolniczo ołowiem przeprowadzona na podstawie danych z lat 1992-1997 i kryteriów według Kabata-Pendias i in. (11)

Rys. 4. Przestrzenne rozmieszczenie 216 punktów pomiarowo-kontrolnych w programie Monitoring chemizmu gleb ornych Polski

Źródło: Siebielec i in., 2012 (31)

W każdym z ówczesnych 17 województw wyznaczono od 6 do 20 punktów kontrolnych (31, 39). W zdecydowanej większości przypadków lokalizacja tych punktów jest niezmienna od 1995 r. (30, 31). Procedura pobierania próbek glebowych oraz analizy chemiczne stosowane do oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych i WWA są prowadzone w sposób jednolity dla całego kraju i nie uległy zasadniczej modyfikacji w okresie dwudziestu lat (30, 31).

Monitoring chemizmu gleb ornych Polski stanowi część składową i uzupełnia bazy danych o glebach gromadzone w ramach Państwowego Monitoringu Środowiska (PMŚ). PMŚ ma m.in. systematycznie informować organy administracji i społeczeństwo o jakości elementów przyrodniczych i dotrzymywaniu standardów jakości środowiska określonych przepisami krajowymi.

Ocena zawartości Cd, Pb, Zn i BaP w roku 1995 i 2015

Porównania wartości średnich geometrycznych oraz wartości median analizowanych zanieczyszczeń oznaczonych w pierwszej turze oraz po upływie dwudziestu lat od ustanowienia Monitoringu chemizmu gleb ornych Polski wskazują, że stan zanieczyszczenia gleb użytkowanych rolniczo nie uległ zasadniczym zmianom. Zadawalający jest fakt, że z wyjątkiem Zn, w roku 2015 zanotowano niższe wartości maksymalne dla kadmu i ołowiu oraz BaP w porównaniu do roku 1995 (tab. 2). Jest to pozytywny wynik świadczący o skuteczności wdrażanych aktów prawnych w zakresie ochrony środowiska. Egzekwowanie tych przepisów spowodowało ograniczenie emisji przemysłowych do atmosfery, a tym samym dopływu niektórych grup zanieczyszczeń do gleb. Ważne znaczenie miały również przepisy dotyczące ograniczenia wprowadzania zanieczyszczeń w wyniku działalności rolniczej, w tym stosowania osadów ściekowych (3) czy środków ochrony roślin zawierających pierwiastki śladowe, tj. Zn i Pb, a także kontrola zawartości metali w nawozach i środkach poprawiających właściwości gleby i środkach wapnujących (4). Wyższą maksymalną zawartość Zn w 2015 r. w porównaniu z rokiem 1995 stwierdzono w próbce glebowej pobranej w Piekarach Śląskich (województwo śląskie) i interpretowano tę równicę (31) jako skutek historycznych emisji cynku przez przemysł hutniczy zlokalizowany na tym terenie.

Dla zmian zawartości BaP i innych WWA istotne znaczenie mają przepisy ograniczające niekontrolowane spalanie różnych rodzajów biomasy. Nie zostały jednak wprowadzone dodatkowe ograniczenia dopływu węglowodorów do gleb m.in. w wyniku działalności rolniczej na przykład kontrola zawartości tych związków w osadach ściekowych czy kompostach. Należy wspomnieć, że w środowisku glebowym zachodzą procesy rozkładu WWA przez drobnoustroje glebowe w drodze mineralizacji i kometabolizmu, co prowadzi do samooczyszczania się gleb z substancji szkodliwych. Spadek zawartości WWA w glebach, może być również spowodowany trwałym wbudowaniem tych związków w struktury materii organicznej i powstawaniem tzw. „pozostałości związanej zanieczyszczeń" (41, 42).

Tabela 2

Statystyczna ocena wyników zawartości kadmu, cynku i ołowiu oraz benzo(a)pirenu w powierzchniowej warstwie (0-20 cm) gleb ornych Polski w roku 1995 oraz 2015

Parametr oceny statystycznej	kadm		cynk		ołów		BaP	
	mg kg^{-1}						mg kg^{-1}	
	rok badań							
	1995	2015	1995	2015	1995	2015	1995	2015
mediana	0,24	0,15	33,3	32,0	12,4	11,8	0,028	0,023
średnia geometryczna	0,26	0,17	36	35,6	14,5	14,2	0,029	0,027
odchylenie standardowe	5,5	4,7	333	461	76,8	66,6	0,115	0,061
dolny kwartyl	0,17	0,11	23,2	21,7	9,6	9,4	0,015	0,014
górny kwartyl	0,36	0,24	49,2	52,1	19,1	18,8	0,063	0,044
minimum	0,07	0,02	7,8	5,9	3,9	4,6	0,003	0,005
maksimum	80,9	67,9	4916	6668	1050	857	1,420	0,713

Źródło: Terelak i in. (40) oraz Siebielec i in. (30).

Do oceny i porównania ilości przekroczeń dopuszczalnych zawartości analizowanych zanieczyszczeń w glebach, w roku 1995 oraz 2015 zastosowano aktualne przepisy krajowe (6), a wyniki tych analiz przedstawiono w tabeli 3. Tylko w przypadku cynku i kadmu odnotowano pojedyncze przypadki przekroczeń wartości granicznych, a udział procentowy gleb zanieczyszczonych w całym zbiorze danych był bardzo niski i nie przekraczał 1%. Dla benzo(a)pirenu większą liczbę przekroczeń zawartości dopuszczalnej (0,1 mg kg^{-1}) stwierdzono w 1995 r., natomiast w 2015 r. było ich prawie dwukrotnie mniej. Jednak w 2015 r. około 7% gleb zawierało nadmierne ilości BaP (tab. 3) co wskazuje, że w niektórych rejonach może wystąpić ryzyko narażenia środowiska i ludzi na oddziaływanie tego związku.

Tabela 3

Porównanie liczby oraz udziału procentowego w stosunku do całego zbioru danych (n=216) gleb niezanieczyszczonych i zanieczyszczonych Cd, Zn, Pb i BaP w roku 1995 oraz 2015, z uwzględnieniem Rozporządzenia Ministra Środowiska, Dz.U. poz. 1395 z 2016 r.

Kategoria gleb	kadm		cynk		ołów		BaP	
	zawartość dopuszczalna (mg·kg^{-1})							
	2-5		300-1000		100-500		0,1	
	rok badań							
	1995	2015	1995	2015	1995	2015	1995	2015
	liczba próbek glebowych (% całego zbioru danych)							
niezanieczyszczone	214 (99,1)	214 (99,1)	214 (99,1)	214 (99,1)	215 (99,5)	215 (99,5)	191 (88,4)	202 (93,5)
zanieczyszczone	2 (0,9)	2 (0,9)	2 (0,9)	2 (0,9)	1 (0,5)	1 (0,5)	25 (11,6)	14 (6,5)

Obecnie obowiązujące przepisy prawne (6) w przypadku rozpoznania występowania zanieczyszczenia umożliwiają przed podjęciem decyzji o zastosowaniu remediacji przeprowadzenie analizy ryzyka środowiskowego. Jest to nowe podejście i wysoce uzasadnione, ponieważ umożliwia wykonanie dodatkowych badań ekotoksykologicznych (15, 27) oraz analizę zawartości biodostępnych

i mobilnych form zanieczyszczeń (34). Badania nad biodostępnością na przykład pierwiastków śladowych (9, 14, 21, 32) wskazują, że udział biodostępnych form metali w glebach zanieczyszczonych jest bardzo zróżnicowany i zależy od właściwości gleb, w tym odczynu, zawartości węglanów, węgla organicznego i frakcji ilastej oraz właściwości PS. Zawartość biodostępnych WWA w glebach, a szczególnie związków hydrofobowych, zawierających ≥ 4 pierścieni w cząsteczce m.in. BaP jest bardzo niska (1, 8, 34) ze względu na sorpcję węglowodorów przez materię organiczną (8, 23, 34). Analiza biodostępnej frakcji zanieczyszczeń ma ważne znaczenie w ocenach środowiskowych. Niskie jej stężenie wskazuje na mniejsze realne ryzyko narażania środowiska glebowego i człowieka, ale też mniejszą efektywność biologicznych zabiegów remediacyjnych (1, 8, 34).

Wydaje się zasadne, że gleby o podwyższonych zawartościach zanieczyszczeń, ale charakteryzujące się niską biodostępnością substancji szkodliwych, można wykorzystywać pod uprawę roślin. Warto jednak wprowadzić pewne ograniczenia dotyczące ich doboru. W przypadku gleb zanieczyszczonych metalami należy polecać uprawę roślin przemysłowych oraz gatunków i odmian, które nie pobierają metali w znacznych ilościach, ale też kontrolować właściwości gleb, szczególnie odczyn, który jest głównym czynnikiem kształtującym mobilność i biodostępność większości PS.

Silne właściwości hydrofobowe oraz słaba rozpuszczalność w wodzie powodują, że BaP jest w niewielkim stopniu pobierany przez rośliny uprawne (37). Jednak uprawa niektórych z nich w glebach zanieczyszczonych tym związkiem powinna być ograniczona. BaP, podobnie jak inne węglowodory z grupy WWA, może ulegać sorpcji na korzeniach roślin. Ma to istotne znaczenie w przypadku roślin takich jak marchew, których korzenie posiadają kanały tłuszczowe ułatwiające przenikanie zanieczyszczeń organicznych (37). Uprawa roślin, których liście pokrywa gruba warstwa woskowej kutikuli jak na przykład rośliny kapustne czy szpinak również powinna zostać ograniczona przede wszystkim na obszarach narażonych na procesy erozji wietrznej. WWA zabsorbowane na cząstkach gleby osiadają na powierzchni liści i są trudne do usunięcia nawet w procesie wielokrotnego mycia (37).

Należy podkreślić, że badania monitoringowe produktów żywnościowych pochodzenia roślinnego prowadzone przez Zakład Badania Żywności i Przedmiotów Użytku, Narodowego Instytutu Zdrowia Publicznego - Państwowego Zakładu Higieny (NIZP-PZH) oraz Stacje Sanitarno-Epidemiologiczne (44) i inne ośrodki naukowe (33), wskazują, że stężenia Cd i Pb w żywności nie przekraczają zawartości dopuszczalnych. W naszym kraju zawartości BaP w produktach roślinnych nie podlega kontroli z urzędu. Monitoring zawartości tego związku jest prowadzony m.in. w wędzonych produktach pochodzenia zwierzęcego (24, 25).

Podsumowanie

Badania monitoringowe gleb użytkowanych rolniczo prowadzone na terenie naszego kraju od dwudziestu lat dostarczają kluczowych informacji na temat zawartości zanieczyszczeń, ich zmian w czasie oraz stanu innych właściwości gleb. Stanowią potwierdzenie, że zawartość substancji szkodliwych na przeważającym obszarze użytków rolnych jest niska i nie wpływa negatywnie na funkcje gleb oraz potencjał do produkcji wysokiej jakości żywności. W przypadku niektórych zanieczyszczeń jak kadm, ołów czy benzo(a)piren zanotowano zmniejszenie ich maksymalnych zawartości co wskazuje, że na obszarach najsilniej zanieczyszczonych sytuacja ulega stopniowej poprawie.

Wyniki monitoringu chemizmu gleb ornych Polski są udostępnione na stronie internetowej Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, dlatego mają duże znaczenie dla kształtowania opinii publicznej w zakresie oceny jakości gleb oraz pośrednio bezpieczeństwa spożywanych produktów roślinnych. Natomiast wskazanie obszarów, na których znajdują się gleby zanieczyszczone pozwala na wdrożenie analizy ryzyka środowiskowego i zabiegów remediacyjnych oraz praktyk mitygacyjnych.

Niska zawartość zanieczyszczeń szkodliwych dla zdrowia człowieka w glebach naszego kraju powinna być sygnałem do wzmożonych działań, uzupełnionych o szeroką edukację społeczeństwa w zakresie ochrony gleb przed zanieczyszczeniem, pozwalającą na utrzymanie obecnego stanu dla przyszłych pokoleń.

Literatura

1. Cachada A., Pereira R., Ferreira d a Silva E., Duarte A.C.: The prediction of PAH bioavailability in soils using chemical methods: State of the art and future challenges. Sci. Total Environ., 2014, **472**: 463-480.
2. Dutch Target and Intervention Values: 2000 (the New Dutch List) https://www.esdat.net/Environmental%20Standards/Dutch/annexS_I2000Dutch%20Environmental%20Standards.pdf, (28.11.2018)
3. Dz.U. 2015 poz. 257: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, 2015.
4. Dz.U. Nr 147 2007 poz. 10.: Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu, 2007 r.
5. Dz.U. nr 165, poz. 1359.: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.
6. Dz.U. poz. 1395: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, 2016.
7. Dz.U. poz. 799: Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 13 kwietnia 2018 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy – Prawo ochrony środowiska, 2018.
8. Harmsen J.: Measuring bioavailability: from a scientific approach to standard methods. Journal of Environmental Quality, 2007**, 36**: 1420-1428.
9. Karczewska A.: Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych. Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, 2012, ss. 390.
10. Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch Cz.: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb; metale ciężkie, siarka i WWA, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa, 1995, ss.41.
11. Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H., Witek T.: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa. IUNG, Puławy 1993.

12. Kabata-Pendias, A.: Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. 2011, ss. 413.
13. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999, ss. 397.
14. Kicińska A., Smreczak B., Jadczyszyn J.: Soil bioavailability of cadmium, lead, and zinc in the areas of Zn-Pb ore mining and processing (Bukowno, Olkusz). Journal of Ecological Engineering. 2019, **20(1)**: 84-92.
15. Klimkowicz-Pawlas A.: Oddziaływanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na siedliskową funkcję gleb. Monografie i rozprawy naukowe, 2009, **22**: ss.92.
16. Maliszewska-Kordybach B., Klimkowicz-Pawlas A., Smreczak B.: Relationship between the properties of mineral soils and the level of accumulation of persistent organic contaminants; example of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Physical, chemical and biological process in soils, L.W. Szajdak and A.K. Karabanov (eds). Institute for Agricultural and Forest Environment, Polish Academy of Sciences, Poznań 2010b, 345-358.
17. Maliszewska-Kordybach B.: Persistent organic contaminants in the environment: PAHs as a case study. In: Bioavailability of organic xenobiotics in the environment, J.C. Block, V.V. Goncharuk and P. Baveye (eds). NATO ASI Series. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1999: 3-37.
18. Maliszewska-Kordybach B.: Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie. Rozprawa habilitacyjna, IUNG Puławy, 1993, ss. 81.
19. Maliszewska-Kordybach B. "Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland; preliminary proposals for the criteria for the evaluation of the level of soil pollution". Appl.. Geochem, 1996, **11**: 121-127.
20. Maliszewska-Kordybach B., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A.: Concentrations, sources and spatial distribution of individual polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils in the Eastern part of the EU; Poland as a case study. Sci. Total Environ. 2009, **407(12)**: 3746-53.
21. Neu S. Müller I., Brackhage C., Galazka R., Siebielec G., Puschenreiter M., Dudel E.G: Trace elements bioavailability to Triticum aestivum and Dendrobaena veneta in a multielement-contaminated agricultural soil amended with drinking water treatment residues. Journal of Soil and Sediments, 2017, **18(6)**: 2259-2270.
22. Oldeman L.R., Hakkeling R.T.A., Sombroek W.G.: World map of the status of human induced soil degradation. An Explanatory note. 1990, http://www.isric.org/sites/default/files/ExplanNote_1.pdf (28.11.2018).
23. Reid B.J., Jones K.C., Semple K.T.: Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments – perspective on mechanisms, consequences and assessment. Environ. Poll., 2000, **108**: 103-112.
24. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 420/2011 z dnia 29 kwietnia 2011 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 ustalające najwyższe dopuszczalne poziomy niektórych zanieczyszczeń w środkach spożywczych. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej. Komisja Europejska, 2011.
25. Rozporządzenie Komisji (UE) nr 488/2014 z dnia 12 maja 2014 r. zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1881/2006 w odniesieniu do najwyższych dopuszczalnych poziomów kadmu w środkach spożywczych. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej. Komisja Europejska. (2014
26. Suska-Malawska M.: Rola torfowisk w procesie akumulacji i archiwizacji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Rozprawa habilitacyjna, Wydział Biologii Uniwersytetu Warszawskiego, 2008, ss. 48.
27. Suszek-Łopatka B.: Wpływ temperatury i wilgotności gleby na ekotoksykologiczne oddziaływanie fenantrenu. Praca doktorska, IUNG-PIB Puławy, 2014, ss. 149.
28. Siebielec G., Chaney R. L., Kukier U.: Liming to remediate Ni contaminated soils with diverse properties and a wide range of Ni concentration. Plant and Soil, 2007, **299**: 117-130.
29. Siebielec G.: Stały monitoring gleb użytków rolnych Polski. Studia i Raporty IUNG-PIB, 2017, **51(5)**: 57-72.
30. Siebielec G., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Kowalik M., Kaczyński R., Koza P., A. Ukalska-Jaruga, M. Łysiak, U. Wójtowicz, L. Poręba, E. Chabros. : Raport z III etapu realizacji zamówienia „Monitoring Chemizmu Gleb Ornych w Polsce w latach 2015-2017. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, IUNG-PIB, 2017, pp. 194

31. Siebielec G., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B., Terelak H., Koza P., Łysiak M., Gałązka R., Pecio M., Suszek B., Miturski T., Hryńczuk B.: Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa, 2012, ss. 196.
32. Siebielec G., Stuczyński T., Korzeniowska-Pucułek R.: Metal bioavailability in long term contaminated soils of Tarnowskie Gory area. Polish Journal of Environmental Studies, 2006, **15**: 121-129.
33. Siebielec S., Siebielec G., Samolińska W.: Zawartość ołowiu i kadmu w wybranych warzywach województwa lubelskiego. Nauka Przyr. Technol., 2018, **12**, **2**: 237–247. http://dx.doi.org/ 10.17306/J.NPT.00237.
34. Smreczak B.: Biodostępność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebach. Monografie i Rozprawy Naukowe IUNG-PIB, 2018, 56: ss.107.
35. Smreczak B., Jadczyszyn J.: Badania właściwości gleb użytkowanych rolniczo w latach 1992-1997 i ich wykorzystanie w ocenach rolniczej przestrzeni produkcyjnej. Studia i Raporty IUNG-PIB, 2017, **(51)5**: 41-58.
36. Smreczak B., Jadczyszyn J. Klimkowicz-Pawlas A., Ukalska-Jaruga A.: Stan zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi oraz struktura użytkowania gruntów w rejonie Olkusza. Studia i Raporty IUNG-PIB, 2015, 46(20): 125-141.
37. Smreczak B.: Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w układach gleba-roślina wyższa. Soil Science Annual - Roczniki Gleboznawcze, 1997,**XLVIII 3/4**: 37-47.
38. Tang J., Liste H.H., Alexander M.: Chemical assays of availability to earthworms of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. Chemosphere. 2002, **48(1)**: 35-42.
39. Terelak H., Motowicka-Terelak T., Stuczyński T., Pietruch C.: Pierwiastki śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) w glebach użytków rolnych Polski. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2000, ss . 69.
40. Terelak H., Motowicka-Terelak T., Pondel H., Maliszewska-Kordybach B., Pietruch Cz.: Monitoring chemizmu gleb ornych Polski – Program badań i wyniki 1995 i 2000. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 2002. ss. 146.
41. Ukalska-Jaruga A., Klimkowicz-Pawlas A., Smreczak B: Soil organic matter composition as a factor affecting the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons. J. Soils and Sediments, 2018, DOI: 10.1007/s11368-018-2214-x
42. Ukalska-Jaruga A., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B.: Rola materii organicznej w procesach akumulacji trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) w glebach. Pol. J. Agron., 2015, **20**: 15-27.
43. US-EPA: Priority Pollutant List. 20017 Protokół dostępu: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf (18.01.2018)
44. Wojciechowska-Mazurek M., Starska K., Brulińska-Ostrowska E., Plewa M., Biernat U., Karłowski K.: Monitoring zanieczyszczenia żywności pierwiastkami szkodliwymi dla zdrowia Część I. Produkty zbożowe pszenne, warzywne, cukiernicze oraz produkty dla niemowląt i dzieci (Rok 2004). Roczn. PZH 2008, 59, Nr 3, 251-266.
45. Zakrzewski S.F., Podstawy toksykologii środowiska, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa, 2000, wyd.3, ss 281.

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania i wyrazy uznania wszystkim osobom zaangażowanym w realizację programu Monitoring chemizmu gleb ornych Polski w latach 1995-2015.

Adres do korespondencji:

dr Bożena Smreczak
Zakład Gleboznawstwa Erozji i Ochrony Gruntów
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy
tel. 81 4786 918
e-mail: bozenas@iung.pulawy.pl