

Małgorzata Koncewicz-Baran, Krzysztof Gondek

ZAWARTOŚĆ PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W GLEBACH UŻYTKOWANYCH ROLNICZO

CONTENT OF TRACE ELEMENTS IN AGRICULTURAL SOILS

Streszczenie

Celem badań było określenie zawartości form ogólnych oraz biodostępnych wybranych pierwiastków śladowych (Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn) w glebach użytkowanych rolniczo. Materiał glebowy do badań pobrano z 58 użytków rolnych zlokalizowanych w obrębie gminy Czernichów. Badane gleby charakteryzowały się na ogół odczynem kwaśnym lub bardzo kwaśnym. Zawartość węgla organicznego mieściła się w zakresie od 2,94 g do 31,05 g C · kg⁻¹ s.m. gleby. Zawartości form ogólnych oraz biodostępnych badanych pierwiastków śladowych charakteryzowały się dużym zróżnicowaniem pomiędzy poszczególnymi próbkami. Spośród przebadanych gleb najczęściej pod względem ogólnej zawartości Ni, Cu i Pb zaliczono do gleb o naturalnej zawartości, natomiast pod względem zawartości Cd i Zn najczęściej gleb zakwalifikowano do grupy o podwyższonej zawartości tych pierwiastków. Udział form biodostępnych Cd w ogólnej zawartości tego pierwiastka w skrajnych przypadkach sięgał 41%. W przypadku Zn i Mn wartość ta nie przekraczała 24%, zaś dla pozostałych pierwiastków 4%. Zawartość biodostępnych form badanych pierwiastków śladowych istotnie korelowała z odczynem gleb.

Słowa kluczowe: gleba, pierwiastki śladowe, biodostępność

Summary

The research aimed at determining total and bioavailable forms of selected trace elements (Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn) in agricultural soils. The soil material was collected from 58 ploughlands located in the Czernichów commune. The analyzed soils were generally characterized by acid or very acid pH. Organic carbon content ranged from 2.94 g to 31.05 g C · kg⁻¹ d.m. The contents of total and

bioavailable forms of the studied trace elements revealed considerable diversification between individual samples. Considering total Ni, Cu and Pb content, the highest number from among the analyzed soils was classified to the group with natural content, whereas in view of Cd and Zn concentrations the greatest number of soils was qualified to the group with elevated contents of these elements. The share of bioavailable Cd forms in total contents of this element reached 41% in extreme cases. For Zn and Mn the value did not exceed 24%, whereas for the other elements 4%. The content of bioavailable form of the analyzed trace elements was significantly correlated with the soil pH.

Key words: soil, trace elements, bioavailability

WSTĘP

Naturalna zawartość pierwiastków śladowych w glebach, będąca pochodną składu chemicznego skały macierzystej, procesów geologicznych oraz glebotwórczych na ogół nie stanowi zagrożenia dla organizmów żywych [Baran, Turcki 1996]. Jednak w warunkach silnej antropopresji dochodzi do nadmiernego nagromadzenia pierwiastków śladowych w glebach [Rogóż 2003]. Przekroczenie dopuszczalnego poziomu zawartości tych pierwiastków w glebie może wpływać szkodliwie na jej aktywność biologiczną, działać toksycznie na rośliny i kumulować się w nich, a w konsekwencji trafiać do łańcucha żywieniowego i stwarzać zagrożenie dla organizmów wyższych [Wyszkowska, Kucharski 2003]. Imobilizacja pierwiastków śladowych w glebie oraz zdolność ich wiązania zależy od właściwości sorpcyjnych gleb uwarunkowanych jej właściwościami fizycznymi i chemicznymi, w tym zawartością frakcji spławialnej, materii organicznej, odczynem gleby, uwilgotnieniem, a także temperaturą gleby i właściwościami poszczególnych pierwiastków [Dube i in. 2001].

Większość gleb obszaru województwa małopolskiego, zwłaszcza jego zachodniej części, jest narażona na oddziaływanie zanieczyszczeń komunikacyjnych oraz z przemysłu. Gleby tego regionu charakteryzują się także na ogół silnym zakwaszeniem [Raport 2008].

Ocena zanieczyszczenia gleby pierwiastkami śladowymi pozwala na określenie sposobu użytkowania gleby, mającego na uwadze ograniczenie przechodzenia tych pierwiastków do łańcucha pokarmowego [Rogóż 2003]. Celem przeprowadzonych badań było oznaczenie form całkowitych oraz biodostępnych kadmu, chromu, niklu, miedzi, ołowiu, cynku i manganu w glebach gruntów ornych z terenu gminy Czernichów.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były próbki materiału glebowego pobranego w 2004 roku z gruntów ornych położonych na terenie gminy Czernichów w powiecie krakowskim, leżącej w odległości 20 km na zachód od Krakowa na lewym brze-

gu Wisły. Gmina Czernichów od północy graniczy z gminą Krzeszowice, od wschodu z gminą Liszki, od południowego wschodu z gminą Skawina, od południowego zachodu z gminą Brzeźnica w powiecie wadowickim, zaś od zachodu z gminą Alwernia w powiecie chrzanowskim. Próbkę materiału glebowego pobrano z 58 użytków rolnych, zlokalizowanych w obrębie 11 miejscowości.

Materiał glebowy pobierano z gruntów ornych, na których uprawiano pszenicę ozimą lub w przypadku braku uprawy pszenicy w danym rejonie, z gruntów ornych, na których uprawiano pszenżyto ozime. Próbkę pobierano z warstwy gleby 0–20 cm użytku z kilku miejsc wybranych losowo. W powietrznym suchym i przesianym przez sito o średnicy oczek 1 mm próbkach gleb oznaczono: skład granulometryczny metodą areometryczną Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, odczyn potencjometryczny w zawieszynie gleby i wody oraz w zawieszynie gleby i roztworu KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, zawartość węgla organicznego metodą Tiurina. Formy ogólne badanych pierwiastków śladowych (Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Mn) w materiale glebowym oznaczono po spopieleniu substancji organicznej w piecu muflowym (temp. 500°C przez 8 godz.) i mineralizacji pozostałości w mieszaninie stężonego HNO_3 i HClO_4 (2:1). Biodostępne formy kadmu, chromu, niklu, miedzi, ołowiu, cynku i manganu oznaczono po ekstrakcji gleby roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ [Novozamsky i in. 1993], stosowanym do oceny zawartości form pierwiastków śladowych dostępnych dla roślin i łatwo wymiennych [Burzyńska, Sapek 2000]. W uzyskanych ekstraktach i roztworach zawartość badanych pierwiastków oznaczono metodą ICP-AES z wykorzystaniem aparatu JY Ultrace 238. Analizę materiału glebowego prowadzono w czterech powtórzeniach, dołączając do każdej serii analitycznej próbkę glebowego materiału referencyjnego AgroMAT AG-2 (SCP Science). Wynik uznawano za wiarygodny, jeżeli względny błąd oznaczenia nie przekraczał 5%.

Dla uzyskanych wyników obliczono średnie arytmetyczne, odchylenie standardowe (SD), współczynnik zmienności (V%), a także podano najmniejszą (min.) i największą (max.) wartość. Parametry statystyczne dla odczynu gleb obliczono po przeliczeniu wartości pH na stężenie jonów wodorowych. Dla oznaczonych właściwości gleby oraz zawartości badanych pierwiastków obliczono wartość współczynnika korelacji liniowej (r). Wszystkie obliczenia statystyczne wykonano za pomocą pakietu Statistica PL. Na podstawie zawartości ogólnej Cd, Ni, Cu, Pb i Zn, składu granulometrycznego i odczynu przeprowadzono ocenę stopnia zanieczyszczenia badanych gleb tymi pierwiastkami [Kabata-Pendias i in. 1993].

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Zgodnie z Raportem o stanie środowiska [2008] na terenie województwa małopolskiego przeważają gleby o odczynie bardzo kwaśnym i kwaśnym. Wartości pH badanych gleb oznaczone w roztworze KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

wskazują na znaczny udział gleb o odczynie bardzo kwaśnym i kwaśnym (ok. 60% ogółu przebadanych próbek) oraz lekko kwaśnym (ok. 29% ogółu przebadanych próbek) (tab. 1). Niewiele ponad 10% przebadanych próbek stanowiły gleby o odczynie obojętnym lub zasadowym.

Analiza składu granulometrycznego badanych gleb wykazała, że około 57% stanowią gleby ciężkie, zaś 28% gleby należące do kategorii agronomicznej gleb średnich (tab. 1). Gleby lekkie i bardzo lekkie stanowiły odpowiednio około 5 i 10% ogółu próbek.

Zawartość C organicznego w badanych glebach wynosiła średnio 16,17 g C · kg⁻¹ s.m. gleby (tab. 1), co jest wartością nieznacznie mniejszą niż podawana przez Gondka i Kopcina [2001] średnia zawartość węgla organicznego dla wybranych gruntów ornych województwa małopolskiego.

Tabela 1. Parametry statystyczne dla wybranych właściwości badanych gleb
Table 1. Statistical parameters for some properties in the investigated soils

Parametry; Parameters	pH H ₂ O	pH KCl	C organiczny Organic C [g · kg ⁻¹ s.m.; d.m.]	Fracja granulometryczna Granulometric fraction Ř <0,02 mm [%]
Średnia / Mean	5,85	5,35	16,17	38
Min.	4,53	3,75	2,94	5
Max.	7,02	6,72	31,05	70
SD / Standard deviation	0,66	0,78	6,25	17
V (%) / Variability coefficient	11	15	39	46

Kadm jest pierwiastkiem bardzo toksycznym dla organizmów żywych i charakteryzuje się dużą mobilnością w środowisku glebowym [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Średnia ogólna zawartość tego pierwiastka w badanych glebach wynosiła 1,13 mg Cd · kg⁻¹ s.m. gleby (tab. 2), co jest wartością znacznie większą od średniej zawartości tego pierwiastka w glebach użytków rolnych województwa małopolskiego (0,57 mg Cd · kg⁻¹ s.m.), jak również od średniej dla gleb Polski (0,21 mg Cd · kg⁻¹ s.m.) [Terelak i in. 2000]. Spośród analizowanych gleb zaledwie trzy próbki charakteryzowała zawartość naturalna tego pierwiastka (tab. 3). Uzyskane wyniki badań wskazują na większe niż przeciętnie na obszarze województwa małopolskiego zanieczyszczenie gleb w rejonie tej gminy [Rogóż 2003: Raport 2008]. Zawartość kadmu wyekstrahowanego roztworem CaCl₂ mieściła się w przedziale od zawartości śladowych do 0,383 mg Cd · kg⁻¹ s.m. gleby i była bardzo zróżnicowana pomiędzy poszczególnymi próbkami (V%=116) (tab. 4). Spośród oznaczonych właściwości gleby zawartość biodostępnych form Cd najsilniej korelowała z odczynem (tab. 5). Istotny wpływ odczynu gleby na rozpuszczalność związków kadmu potwierdzają wyniki badań innych autorów [Niemyska-Łukaszuk 1995, Gambuś, Rak 2000]. Udział tej formy kadmu w ogólnej zawartości Cd w glebie w skrajnych przypadkach wynosił 41%.

Tabela 2. Parametry statystyczne dla ogólnej zawartości wybranych pierwiastków śladowych w badanych glebach**Table 2.** Statistical parameters for total contents of some trace elements in investigated soils

Parametry / Parameters	Cd	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn	Mn
	mg · kg ⁻¹ s.m.; d.m.						
Średnia / Mean	1,13	40,73	24,30	10,34	31,65	111,1	471,5
Min.	0,35	11,59	2,59	2,00	5,53	29,4	33,2
Max.	1,95	77,02	51,33	23,52	51,73	214,7	880,4
SD / Standard deviation	0,38	16,99	15,14	5,12	8,88	44,5	210,3
V (%) / Variability coefficient	34	42	62	50	28	40	50

Tabela 3. Klasyfikacja badanych gleb według stopnia zanieczyszczenia Cd, Ni, Cu, Pb i Zn**Table 3.** Classification of investigated soils according to degree of contamination with Cd, Ni, Cu, Pb and Zn

Pierwiastki śladowe Trace elements	Stopień zanieczyszczenia / Degree of contamination					
	0°	I°	II°	III°	IV°	V°
	Udział gleb w ogólnej liczbie próbek [%] Share of soils in total sample numbers [%]					
Cd	5	88	7	0	0	0
Ni	66	29	5	0	0	0
Cu	98	2	0	0	0	0
Pb	93	7	0	0	0	0
Zn	24	71	5	0	0	0

0° – naturalna zawartość / natural concentration

I° – podwyższona zawartość / elevated concentration

II° – słabe zanieczyszczenie / slight pollution

III° – średnie zanieczyszczenie / medium pollution

IV° – silne zanieczyszczenie / strong pollution

V° – bardzo silne zanieczyszczenie / very strong pollution

Tabela 4. Parametry statystyczne dla zawartości wybranych pierwiastków śladowych wyekstrahowanych z badanych gleb roztworem CaCl₂ o stężeniu 0,01 mol · dm⁻³**Table 4.** Statistical parameters for content of selected trace elements extracted from investigated soils with 0,01M CaCl₂ solution

Parametry Parameters	Cd	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn	Mn
	mg · kg ⁻¹ s.m.; d.m.						
Średnia / Mean	0,092	ślady	0,191	0,052	0,018	1,74	8,86
Min.	ślady	ślady	ślady	ślady	ślady	0,04	0,25
Max.	0,383	ślady	1,309	0,271	0,151	11,29	38,83
SD / Standard deviation	0,106	-	0,287	0,062	0,030	2,23	8,51
V (%) / Variability coefficient	116	-	151	120	184	128	96

Chrom w glebach występuje głównie w postaci kationu Cr^{3+} , słabo rozpuszczalnego w kwaśnym środowisku i tworzącego trudno rozpuszczalne związki o małej biodostępności [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Ogólna zawartość chromu w badanych glebach wynosiła średnio $40,73 \text{ mg Cr} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (tab. 2) i najsilniej korelowała z zawartością frakcji granulometrycznej o średnicy $< 0,02 \text{ mm}$ (tab. 5). W badanych próbkach glebowych oznaczono śladowe ilości chromu wyekstrahowanego roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ (tab. 4).

Zawartość niklu w glebach jest pochodną jego zawartości w skałach macierzystych. W glebach przeważa nikiel w formie związanej z substancją organiczną, w znacznym stopniu w postaci mobilnych chelatów [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Zawartość ogólnych form niklu w badanych glebach mieściła się w zakresie od $2,59 \text{ mg}$ do $51,33 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby i wykazywała znaczne zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi próbkami (tab. 2). Według Terelaka i in. [2000] średnia zawartość Ni w glebach użytków rolnych województwa małopolskiego wynosi $15,3 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby, zaś w glebach Polski $6,2 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby. Gleby z terenu gminy Czernichów charakteryzowały się w większości naturalną zawartością niklu (tab. 3). Badania przeprowadzone przez Rogóża [2003] wskazują, że na terenie województwa małopolskiego znajdują się wyłącznie gleby o naturalnej zawartości tego pierwiastka. Mobilność niklu w środowisku glebowym jest silnie uwarunkowana składem granulometrycznym oraz mineralogicznym gleb [Terelak i in. 2000]. Średnia zawartość Ni wyekstrahowanego roztworem CaCl_2 w analizowanych próbkach materiału glebowego wynosiła $0,191 \text{ mg Ni} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby (tab. 4). Udział tej formy Ni w zawartości ogólnej pierwiastka nie przekraczał 4%. Oznaczone zawartości biodostępnych form niklu najsilniej korelowały z odczynem gleby (tab. 5).

Miedź w glebie występuje głównie w połączeniach z substancją organiczną, minerałami ilastymi oraz w formie mało mobilnych siarczanów, siarczków i węglanów [Terelak i in. 2000]. Pierwiastek ten jest łatwo pobierany przez rośliny w formie jonów Cu^{2+} lub w postaci chelatów [Lityński, Jurkowska 1982, Ciepła 1992]. Średnia zawartość form ogólnych miedzi w badanych glebach wynosiła $10,34 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby (tab. 2), co jest zawartością mniejszą od podawanej przez Terelaka i in. [2000] dla gleb województwa małopolskiego. Według Kabaty-Pendias i Pendiasa [1999] zawartość Cu w glebach użytków rolnych Polski mieści się w zakresie od $0,2$ do $725,0 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. przy średniej $6,50 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Załedwie jedna z przebadanych próbek glebowych wykazywała podwyższoną zawartość tego pierwiastka (tab. 3). Według Rogóża [2003] oraz danych zamieszczonych w Raporcie o stanie środowiska [2008] w województwie małopolskim przeważają gleby o naturalnej zawartości miedzi. Średnia zawartość Cu potencjalnie dostępnej dla roślin wynosiła w przebadanych glebach $0,052 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., co stanowi poniżej 1% ogólnej zawartości tego pierwiastka w glebach (tab. 4). Zawartość formy Cu wyekstrahowanej

roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ nie zależała silnie od żadnej z badanych właściwości gleb (tab. 5).

Tabela 5. Współczynniki korelacji liniowej (r) pomiędzy niektórymi właściwościami gleb a zawartością w niej pierwiastków śladowych

Table 5. Simple correlation coefficients (r) between some soil properties and content of trace elements

Właściwości gleby Soil properties	Pierwiastki śladowe; Trace elements						
	Cd	Cr	Ni	Cu	Pb	Zn	Mn
	Formy ogólne; Total forms						
pH KCl	0,302***	0,037	0,034	0,027	-0,027	0,097	0,237*
C org. Organic C	0,488***	0,593***	0,593***	0,592***	0,753***	0,677***	0,345***
Frakcja <0,02 mm Fraction <0,02 mm	0,409***	0,859***	0,876***	0,881***	0,673***	0,864***	0,654***
	Formy wyekstrahowane roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; Forms extracted with $0,01\text{M CaCl}_2$ solution						
pH KCl	– 0,840***	–	-0,657***	-0,036	-0,166	-0,721***	-0,812***
C org. Organic C	0,138	–	0,379***	0,277**	-0,346***	-0,094	0,123
Frakcja <0,02 mm Fraction <0,02 mm	-0,040	–	0,350***	0,267**	-0,397***	-0,282**	0,144
Formy ogólne Total forms	-0,091	–	0,379***	0,197*	-0,334***	-0,250**	0,063

(r) istotny przy; significant at: * $p < 0,05$, ** $p < 0,01$; *** $p < 0,001$; $n = 58$

Ołów należy do bardzo toksycznych pierwiastków w środowisku. Na ogół jest on mało mobilny w glebach, jednak w warunkach znacznego zanieczyszczenia jest łatwo pobierany przez rośliny zarówno z gleby, jak i z pyłu atmosferycznego [Ciepał 1992; Terelak i in. 2000]. Intensywna sorpcja ołowiu w glebach związana jest z obecnością substancji organicznej, minerałów ilastych oraz uwodnionych tlenków Fe i Mn [Baran, Turski 1996]. Średnia zawartość ołowiu w glebach pobranych z terenu gminy Czernichów wynosiła $31,65 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (tab. 2), co jest wartością zbliżoną do średniej dla województwa małopolskiego, a znacznie większą od podanej dla gleb użytków rolnych Polski ($13,6 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) [Terelak i in. 2000]. W 54 przebadanych próbkach gleb stwierdzono naturalną zawartość Pb, natomiast w pozostałych 4 próbkach gleb stwierdzono podwyższoną zawartość tego pierwiastka (tab. 3). Mała zawartość próchnicy w glebie, kwaśny odczyn oraz słabe zdolności sorpcyjne gleb sprzyjają mobilności Pb i zwiększonemu jego pobraniu przez rośliny [Terelak, Tujaka 2003]. Zawartość ołowiu wyekstrahowanego roztworem CaCl_2 była bardzo zróżnicowana pomiędzy poszczególnymi próbkami materiału glebowego i mieściła się w zakresie od zawartości śladowych do $0,151 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. (tab. 4). Udział tej formy ołowiu w ogólnej zawartości Pb nie przekarczał 1,3%.

Cynk jest niezbędny dla roślin, jednak ze względu na dużą mobilność w glebie istnieje ryzyko nadmiernego pobierania tego pierwiastka przez rośliny [Lityński, Jurkowska 1982; Kabata-Pendias, Pendias 1999; Terelak, Tujaka 2003]. Pierwiastek ten jest silnie wiązany przez materię organiczną oraz tlenki Fe i Mn, zwłaszcza w glebach zanieczyszczonych [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Według Terelaka i in. [2000] średnia zawartość Zn w glebach użytków rolnych województwa małopolskiego wynosi $79,2 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, zaś w glebach Polski $32,4 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$. Średnia ogólna zawartość cynku oznaczona w badanych próbkach materiału glebowego wynosiła $111,1 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ przy zakresie od $29,4 \text{ mg}$ do $214,7 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (tab. 2). W 41 przebadanych próbkach glebowych stwierdzono podwyższoną zawartość Zn, zaś w 3 próbkach stwierdzono słabe zanieczyszczenie (tab. 3), co oznacza konieczność wprowadzenia na danym obszarze pewnych ograniczeń zarówno w produkcji roślinnej, jak i w przeznaczeniu uzyskanej biomasy. Pozostałe próbki glebowe wykazywały naturalną zawartość tego pierwiastka. Podobne wyniki uzyskali Terelak i in. [2000a] oraz Rogóż [2003] w odniesieniu do gleb z terenu województwa małopolskiego. W analizowanym materiale glebowym oznaczono średnio $1,74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m}$ gleby cynku wyekstrahowanego roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Udział tej formy Zn w zawartości ogólnej wynosił od 0,1 do 24,0% (tab. 4). Najsilniej zawartość tej formy cynku korelowała z odczynem gleb (tab. 5).

Zawartość form ogólnych manganu w badanych glebach mieściła się w zakresie od $33,2 \text{ mg}$ do $880,4 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ i wykazywała duże zróżnicowanie w zależności od miejsca poboru próbki (tab. 2). Dostępność manganu dla roślin zależy przede wszystkim od odczynu gleby [Kabata-Pendias, Pendias 1999]. Zawartości manganu wyekstrahowanego roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ z badanego materiału glebowego mieściły się w zakresie od $0,25 \text{ mg}$ do $38,83 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Udział tej formy Mn w ogólnej zawartości wynosił średnio 3,3% przy zakresie 0,1%–19% (tab. 4). Stwierdzono istotną ujemną zależność pomiędzy zawartością manganu wyekstrahowanego CaCl_2 a odczynem gleb (tab. 5).

Liczni autorzy [Gorlach 1995; Gorlach, Gambuś 1995; Rogóż 2003] stwierdzali większe zawartości Cu, Zn, Pb i Cd w glebach pochodzących z północno-zachodniego rejonu województwa małopolskiego, co tłumaczono emisją zanieczyszczeń pyłowych, bogatych w pierwiastki śladowe przez kombinaty górnictwa i hutnicze znajdujące się na terenie Śląska. Znaczną koncentrację tych pierwiastków w badanych glebach uzasadnić też można warunkami klimatycznymi panującymi w regionie Małopolski, szczególnie dużą liczbą dni mglistych i stosunkowo częstym występowaniem okresów ciszy, zwłaszcza w Dolinie Wisły, a także przewagą wiatrów zachodnich i północno-zachodnich [POŚ 2007].

PODSUMOWANIE – WNIOSKI

1. Zawartości form ogólnych oraz biodostępnych badanych pierwiastków śladowych wykazywały na ogół bardzo duże zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi próbkami.

2. Spośród przebadanych gleb najczęściej charakteryzowało się naturalną zawartością Ni, Cu i Pb, zaś pod względem zawartości Cd i Zn najczęściej przebadanych gleb zaliczono do grupy o podwyższonej zawartości.

3. Udział form biodostępnych Cd wyekstrahowanych roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w ogólnej zawartości tego pierwiastka sięgał w skrajnych przypadkach 41%. W przypadku Zn i Mn wartość ta nie przekraczała 24%, zaś dla pozostałych pierwiastków 4%. Zawartość tej formy badanych pierwiastków śladowych najsilniej korelowała z odczynem gleb.

BIBLIOGRAFIA

- Baran S. i Turski R. *Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb*. Wyd. AR w Lublinie, Lublin 1996, s. 223.
- Burzyńska I., Sapek B. *Porównanie rozpuszczalnych form manganu i cynku w wyciągach kwasu solnego i chlorku wapnia z gleby trwałego użytku zielonego*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 471, 2000, s. 53–59.
- Ciepał R. *Przenikanie S, Pb, Cd, Zn, Cu i Fe do biomasy oraz gleby ekosystemu leśnego na przykładzie wschodniej części woj. katowickiego. Znaczenie bioindykacyjne*. UŚ, Katowice 1992.
- Dube A., Zbytniewski R., Kowalkowski T., Cukrowska E., Buszewski B. *Adsorption and migration of heavy metals in soil*. Polish Journal of Environmental Studies Vol. 10(1), 2001, s. 1–10.
- Gambuś F., Rak M. *Wpływ właściwości gleby na rozpuszczalność związków kadmu*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 472, 2000, s. 251–257.
- Gondek K., Kopeć M. *Humus fractional composition of the selected soils in the Małopolska province*. Acta Agrophysica 50, 2001, s. 139–146.
- Gorlach E. *Kadm w środowisku regionu krakowskiego: pochodzenie i zagrożenie*. Post. Nauk Roln. 4, 1995, s. 85–92.
- Gorlach E., Gambuś F. *Zawartość metali ciężkich w glebach i roślinach łąkowych północno-zachodnich rejonów województwa krakowskiego sąsiadujących z terenami eksploatacji górniczej i przeróbki rud cynku i ołowiu*. Acta Agr. Et Silv., Ser. Agr., vol. 33; 1995, s. 61–72.
- 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*. Seria P (53), Wyd. IUNG, Puławy 1993, s. 20.
- Kabata-Pendias A., Pendias H. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa, 1999, s. 398.
- Lityński T., Jurkowska H. *Żyzność gleby i odżywianie się roślin*. PWN, Warszawa 1982.
- Novozamsky J., Lexmond T.M., Houba V.J.G. *A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake some heavy metals by plants*. Int. J. Envir. Anal. Chem. 51, 1993, s. 47–58.
- Niemyska-Lukaszuk J. *Wpływ składu granulometrycznego i odczynu gleby na zawartość przyswajalnych form metali ciężkich*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 456, 1995, s. 251–255.
- Program Ochrony Środowiska Województwa Małopolskiego na lata 2007–2014*, Kraków 2007, <http://www.malopolskie.pl/poswm> [dostęp 20.09.2010].
- Raport o stanie środowiska w woj. małopolskim, Kraków 2008, http://www.krakow.pios.gov.pl/publikacje/raporty/raport07/05_gleby.pdf [dostęp 20.09.2010]

- Rogóż A. *Właściwości fizykochemiczne gleb i zawartość pierwiastków śladowych w uprawianych warzywach. Cz. I Zawartość pierwiastków śladowych w glebach.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 493, 2003, s. 209–217.
- Terelak H., Motowicka-Terelak T., Stuczyński T., Pietruch C. *Pierwiastki śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) w glebach użytków rolnych Polski.* IUNG, Warszawa 2000.
- Terelak H., Pietruch Cz., Tujaka A. *Występowanie cynku w poziomach powierzchniowych gleb użytków rolnych Polski.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 472, 2000a, s. 645–651.
- Terelak H., Tujaka A. *Występowanie pierwiastków śladowych w glebach użytków rolnych województwa podkarpackiego.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 493, 2003, s. 245–252.
- Wyszkowska J. i Kucharski J. *Właściwości biochemiczne i fizykochemiczne gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi.* Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 492, 2003, s. 435–442.

Mgr inż. Małgorzata Koncewicz-Baran
Dr hab. inż. Krzysztof Gondek
Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej
Uniwersytet Rolniczy w Krakowie
31-120 Kraków, al. Mickiewicza 21
tel. 12 662 43 46
e-mail: koncewicz-m@wp.pl

Recenzent: *Prof. dr hab. Jerzy Gruszczyński*