

**INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Ewelina Wikarek-Paluch, Czesława Rosik-Dulewska

Biodostępność wybranych zanieczyszczeń w gruntach zdegradowanych chemicznie



Zabrze 2020

**Biodostępność wybranych zanieczyszczeń
w gruntach zdegradowanych chemicznie**

**INSTITUTE OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING
OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES**

**WORKS & STUDIES
PRACE I STUDIA**

No. 90

**Editor-in-Chief
Czesława Rosik-Dulewska**

INSTYTUT PODSTAW INŻYNIERII ŚRODOWISKA
POLSKIEJ AKADEMII NAUK

Ewelina Wikarek-Paluch, Czesława Rosik-Dulewska

**Biodostępność wybranych zanieczyszczeń
w gruntach zdegradowanych chemicznie**

ZABRZE 2020

Pracę opiniowali do druku:
Dr hab. Małgorzata Anna Jóźwiak
Dr hab. Adam Rostański

Redakcja WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA
Archives of Environmental Protection
Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska
Polskiej Akademii Nauk
ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, Poland
Tel. : +48-32-271 64 81 Fax: +48-32-271 74 70
e-mail: aep@ipis.zabrze.pl

Redakcja i korekta: Jerzy Szdzuć

Fotografia na okładce: Piotr Miemieć/Górny Śląsk na zdjęciach

© Copyright by Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences,
Zabrze, Poland 2020

PL ISSN 0202-4112
ISBN 978-83-60877-14-2



**DOFINANSOWANO ZE ŚRODKÓW WOJEWÓDZKIEGO FUNDUSZU
OCHRONY ŚRODOWISKA I GOSPODARKI WODNEJ W KATOWICACH**

Treści zawarte w publikacji nie stanowią oficjalnego stanowiska
organów Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej
w Katowicach

Skład, druk i oprawa: Oficyna Drukarska – Jacek Chmielewski
01-142 Warszawa, ul. Sokołowska 12A, tel. +48 22 632 83 52
info@oficyna-drukarska.pl, www.oficyna-drukarska.pl

Spis treści

Spis tabel	9
Spis rysunków	13
Wstęp	15
Cel i zakres badań	17
Część I	19
1. Przegląd literatury	19
2. Charakterystyka roślin testowych wybranych do badań	23
2.1. Mniszek pospolity <i>Taraxacum officinale</i>	23
2.2. Gorczyca biała <i>Sinapis alba</i> L.	25
2.3. Pieprzyca siewna <i>Lepidium sativum</i> L.	26
2.4. Pszenica zwyczajna <i>Triticum aestivum</i> L.	26
2.5. Ogórek siewny <i>Cucumis sativus</i> L.	27
2.6. Brzoza brodawkowata <i>Betula pendula</i>	28
3. Właściwości fizyczne i chemiczne gleb zanieczyszczonych	29
3.1. Odczyn gleb	30
3.2. Zawartość węgla organicznego i substancji organicznej	30
3.3. Skład granulometryczny	31
4. Najczęściej zanieczyszczające środowisko metale ciężkie – oddziaływanie/ funkcje w środowisku	31
4.1. Chrom	33
4.2. Cynk	34
4.3. Kadm	35
4.4. Miedź	37
4.5. Ołów	37
4.6. Nikiel	39
4.7. Mangan	40
4.8. Rtęć	42
5. Charakterystyka zanieczyszczeń organicznych – WWA i BTX	43
Część II	47
6. Badania własne	47
6.1. Charakterystyka obszaru badań	47
6.2. Materiały i metodyka	51

6.2.1. Wyznaczenie punktów pomiarowo-kontrolnych	51
6.2.2. Metodyka pobierania próbek glebowych	55
6.2.3. Oznaczenie ilościowej (całkowitej) i jakościowej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) zawartości wybranych metali ciężkich w glebie	55
6.2.4. Oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i węglowodorów aromatycznych (BTEX) w glebie	56
6.3. Oznaczenie zawartości wybranych metali w roślinach	57
6.4. Oznaczenie rtęci w glebie i roślinach	58
6.5. Testy biologiczne – Phytotoxkit	58
6.6. Wskaźniki ekotoksykologiczne	60
6.6.1. Współczynnik biokoncentracji (BCF)	60
6.6.2. Współczynnik translokacji Ti	61
6.6.3. Indeks geokumulacyjny	61
Część III	63
7. Wyniki badań i omówienie	63
7.1. Analiza fizyko-chemiczna pobranych próbek gleb	63
7.1.1. Odczyn gleb	63
7.1.2. Zawartość węgla organicznego, substancji organicznej oraz skład granulometryczny	64
7.2. Zawartość metali ciężkich w analizowanych glebach i w materiale roślinnym	65
7.2.1. Zawartość ilościowa (całkowita) metali ciężkich w glebach	66
7.2.1.1. Zawartość ilościowa (całkowita) metali ciężkich w glebach na obszarze oddziaływania Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. – Dąbrowa Górnicza	67
7.2.1.2. Zawartość ilościowa (całkowita) metali ciężkich w glebach na obszarze oddziaływania Koksowni ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzeszowicach	71
7.3. Zawartość rtęci w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic	75
7.4. Formy występowania metali ciężkich – zawartość jakościowa w glebach	77
7.4.1. Formy występowania metali ciężkich – zawartość jakościowa w glebach na obszarze oddziaływania Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. – Dąbrowa Górnicza	78
7.4.2. Formy występowania metali ciężkich – zawartość jakościowa w glebach na obszarze oddziaływania Koksowni ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzeszowicach	87
7.4.3. Zanieczyszczenia organiczne WWA i BTEX w glebach oraz ich wpływ na rośliny	96
7.5. Zawartość metali ciężkich w materiale roślinnym	112
7.6. Testy biologiczne	122
7.6.1. Wskaźniki RSG, RRG i GI roślin testowych wysianych na glebie z obszaru oddziaływania Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej	122

7.6.2. Wskaźniki RSG, RRG i GI roślin testowych wysianych na glebie z obszaru oddziaływania Koksowni ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzeszowicach	123
7.7. Wskaźniki ekotoksykologiczne	125
7.7.1. Współczynnik biokoncentracji	125
7.7.2. Wskaźnik translokacji (Ti)	135
7.7.3. Indeks geokumulacyjny – rośliny	136
7.7.4. Indeks geokumulacyjny – gleby	138
8. Analiza statystyczna	140
8.1. Współczynnik korelacji liniowej Pearsona dla wskaźników biologicznych	141
8.1.1. Współczynnik korelacji w doświadczeniach z roślinami testowymi i zebranych w terenie	147
8.1.2. Rośliny pobrane z obszaru doświadczalnego w Dąbrowie Górniczej i w Zdzeszowicach	147
8.1.3. Rośliny testowe	150
8.2. Współczynnik korelacji parametrów fizykochemicznych	151
9. Dyskusja wyników	152
9.1. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna metali ciężkich/analiza jakościowa	155
9.2. Biodostępność metali ciężkich dla roślin oraz ich zawartość w roślinach ...	156
9.3. Porównanie zawartości metali ciężkich w roślinach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic	159
9.4. Porównanie zawartości metali ciężkich w glebie i roślinach	160
9.4.1. <i>Betula pendula</i> (liście) – gleba	161
9.4.2. <i>Taraxacum officinale</i> – gleba	162
9.4.3. <i>Sinapis alba</i> L. i <i>Triticum aestivum</i> L. – gleba	162
10. Podsumowanie	163
11. Wnioski	164
Załączniki	171
Literatura	173

Spis tabel

Tabela 1. Charakterystyka punktów pomiarowo-kontrolnych w Dąbrowie Górniczej i w Zdzeszowicach	52–53
Tabela 2. Odczyn oraz przewodność elektrolityczna właściwa gleb w pobliżu Koksowni Przyjaźń w Dąbrowie Górniczej oraz ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzeszowicach	63
Tabela 3. Zawartość węgla organicznego (wraz z odchyleniem standardowym) i substancji organicznej w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic	64
Tabela 4. Skład granulometryczny próbek gleby z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic	65
Tabela 5. Średnia całkowita zawartość metali oraz suma ładunków frakcji I–VII (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) w glebie punktów pomiarowych w Dąbrowie Górniczej	67
Tabela 6. Średnia całkowita zawartość metali ciężkich w glebach z Dąbrowy Górniczej oraz zawartość metali w glebach Polski	70
Tabela 7. Średnia całkowita zawartość metali oraz suma ładunków frakcji I–VII (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) w glebie z punktów pomiarowych w Zdzeszowicach	71
Tabela 8. Zawartość metali w glebach zanieczyszczonych przez przemysł koksowniczy	73
Tabela 9. Średnia całkowitej zawartości metali ciężkich w glebach ze Zdzeszowic oraz zawartość metali w glebach Polski	73
Tabela 10. Zawartość rtęci w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic.	75
Tabela 11. Zawartość WWA oraz ich suma w badanych próbkach gleb z Dąbrowy Górniczej	98
Tabela 12. Zawartość WWA oraz ich suma w badanych próbkach gleb ze Zdzeszowic	99
Tabela 13. Zawartość WWA w glebach zanieczyszczonych przez przemysł koksowniczy.	101
Tabela 14. Zawartość WWA w glebach pochodzących z terenów przemysłowych i zurbanizowanych w wybranych krajach	102
Tabela 15. Zawartość WWA w glebach w Dąbrowie Górniczej	104
Tabela 16. Wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym (z trzech pomiarów) długości [cm] (dla 10 kiełkujących nasion) łodygi	

i korzenia roślin rosnących na glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdziezowic	108–109
Tabela 17. Zawartość węglowodorów aromatycznych BTEX w glebach z Dąbrowy Górniczej	110
Tabela 18. Zawartość węglowodorów aromatycznych BTEX w glebach ze Zdziezowic	111
Tabela 19. Średnia zawartość wraz z odchyleniem standardowym (z trzech pomiarów) metali ciężkich w roślinach rosnących na glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdziezowic	113–117
Tabela 20. Wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym (trzech pomiarów) wskaźników RSG, RRG i GI dla roślin testowych wysianych na glebach pobranych z obszaru oddziaływania Koksowni w Dąbrowie Górniczej	122
Tabela 21. Wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym (trzech pomiarów) wskaźników RSG, RRG i GI dla roślin wysianych na glebach pobranych z obszaru oddziaływania Koksowni w Zdziezowicach	123–124
Tabela 22. Wartości współczynnika biokoncentracji dla <i>Sinapis alba</i> L., <i>Triticum aestivum</i> L., <i>Betula pendula</i> i <i>Taraxacum officinale</i> ...	125–126
Tabela 23. Stopień akumulacji metali przez rośliny (wg wskaźników podanych przez Kabata-Pendias, Pendias, 1999)	132–133
Tabela 24. Wartość wskaźnika translokacji (Ti) dla <i>Taraxacum officinale</i> rosnącego na glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdziezowic ...	135
Tabela 25. Zawartość metali w <i>Taraxacum officinale</i> na obszarze Polski ...	136
Tabela 26. Kolory zastosowane w klasach indeksu geokumulacyjnego wg Müller (1979)	136
Tabela 27. Wartość indeksu geokumulacyjnego (Igeo) dla korzenia <i>Taraxacum officinale</i> z Dąbrowy Górniczej i Zdziezowic	137
Tabela 28. Wartość indeksu geokumulacyjnego (Igeo) dla liści <i>Taraxacum officinale</i> z Dąbrowy Górniczej i Zdziezowic	138
Tabela 29. Wartość indeksu geokumulacyjnego (Igeo) dla gleb Dąbrowy Górniczej	139
Tabela 30. Wartość indeksu geokumulacyjnego (Igeo) dla gleb Zdziezowic ...	139
Tabela 31. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźnika biokoncentracji (BCF) metali w roślinach testowych oraz biodostępnej i całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie z obszaru badawczego w Dąbrowie Górniczej i Zdziezowicach	141
Tabela 32. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla indeksu geokumulacyjnego (Igeo) metali w korzeniu i liściach <i>Taraxacum officinale</i> oraz biodostępnej i całkowitej zawartości tych pierwiastków w glebie obszaru badawczego w Dąbrowie Górniczej i Zdziezowicach	142
Tabela 33. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźników RSG, RRG i GI roślin testowych oraz biodostępnej i całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie z obszaru badawczego w Zdziezowicach	143

Tabela 34. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźników RSG, RRG i GI roślin testowych oraz biodostępnej i całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie z obszaru badawczego w Dąbrowie Górniczej.	145
Tabela 35. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźnika GI roślin testowych oraz zawartości WWA w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdziszowic	146
Tabela 36. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla zawartości metali ciężkich w roślinach oraz ich zawartości biodostępnej i całkowitej w glebie	148
Tabela 37. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla zawartości biodostępnej i całkowitej metali ciężkich w glebie oraz parametrów fizykochemicznych.	151
Tabela 38. Zakres zawartości wybranych metali ciężkich w liściach i korzeniu <i>Taraxacum officinale</i> proponowanych jako tło	157

Spis rysunków

Rysunek 1.	Pomiar korzenia i łodygi rośliny w programie Snake Measure	59
Rysunek 2.	Procentowy udział chromu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	78
Rysunek 3.	Procentowy udział cynku we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	79
Rysunek 4.	Procentowy udział kadmu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	81
Rysunek 5.	Procentowy udział miedzi we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	82
Rysunek 6.	Procentowy udział ołowiu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	83
Rysunek 7.	Procentowy udział niklu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	84
Rysunek 8.	Procentowy udział manganu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	86
Rysunek 9.	Procentowy udział chromu we frakcjach I–VII w glebach ze Zdzieszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	87
Rysunek 10.	Procentowy udział cynku we frakcjach I–VII w glebach ze Zdzieszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	88
Rysunek 11.	Procentowy udział kadmu we frakcjach I–VII w glebach ze Zdzieszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	90
Rysunek 12.	Procentowy udział miedzi we frakcjach I–VII w glebach ze Zdzieszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	91
Rysunek 13.	Procentowy udział ołowiu we frakcjach I–VII w glebach ze Zdzieszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	92
Rysunek 14.	Procentowy udział niklu we frakcjach I–VII w glebach ze Zdzieszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	94
Rysunek 15.	Procentowy udział manganu we frakcjach I–VII w glebach ze Zdzieszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)	95

„Zgłębiaj naukę, która jest sztuką i sztukę, którą jest nauka.”
[Leonardo da Vinci]

Wstęp

Pomimo działań podejmowanych na rzecz ochrony środowiska, a tym samym zrównoważonego rozwoju, nadal obserwuje się powolne pogarszanie się jakości środowiska przyrodniczego w świecie, dowodem czego są zmiany klimatu, kryzys energetyczny, zanikanie bioróżnorodności, problemy z dostępem do wody przeznaczonej do spożycia itp.

Jednym z elementów środowiska mającym bezpośredni lub pośredni wpływ na zdrowie i życie ludzi jest gleba, która posiada zdolność kumulowania różnego rodzaju zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich. Największa emisja tego typu zanieczyszczeń ma miejsce m.in. na skutek przemysłowego spalania węgla, wydobywania i hutniczej przeróbki metali oraz innych gałęzi przemysłu.

Przenoszenie zanieczyszczeń zakumulowanych w glebie do układu pokarmowego człowieka może zachodzić poprzez wodę do picia oraz żywność pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

Pyły emitowane z poszczególnych gałęzi przemysłu mogą zawierać różnego rodzaju substancje organiczne i nieorganiczne, w tym zawierające metale ciężkie, WWA, związki azotu, siarki itp. Emisja zanieczyszczeń pyłowych z zakładów przemysłowych, w tym również koksowniczych w istotny sposób wpływa na glebę i pokrywającą ją roślinność. Skład chemiczny emitowanych pyłów zależy w znacznym stopniu od rodzaju przetwarzanego surowca oraz powstających odpadów. Dodatkowo w miarę oddalania się od emitora następuje zróżnicowanie właściwości pyłów, ze względu na to, że droga opadania poszczególnych substancji jest różna i zależy m.in. od średnicy (wielkości) pyłów.

Większość z wymienionych wyżej substancji występuje również naturalnie w środowisku (skład geofizyczny, wybuchy wulkanów itp.), jednak prowadzone badania potwierdzają, że najpoważniejszym źródłem zanieczyszczeń w ilościach ponadnormatywnych jest działalność antropogeniczna.

W celu ustalenia stopnia zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego stosuje się metody badawcze, polegające na porównaniu wartości liczbowych wybranych związków z terenów zanieczyszczonych z wartościami liczbowymi uzyskanymi na tych terenach sprzed wielu lat lub z wartościami uzyskanymi dla terenów, nie będących pod presją przemysłu.

W zależności od typu gleby, rodzaju zanieczyszczenia, jego stężenia itp. są one przemieszczane w głąb profilu glebowego zagrażając także wodom gruntowym/ podziemnym, ale mimo to w najwyższym stopniu kumulują się w wierzchniej/ próchnicznej warstwie gleby, która ze względu na swoje właściwości jest dobrym sorbentem. W przypadku gleb leśnych najwięcej zanieczyszczeń gromadzi poziom ściółki leśnej (A0), natomiast w gruntach ornych największa ich kumulacja występuje do głębokości orki (Greinert i Greinert, 1999).

Cel i zakres badań

Celem badań było 1) porównanie biodostępności wybranych metali ciężkich określonych metodą sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, do wyników uzyskanych w oparciu o wskaźniki ekotoksykologiczne (tj.: współczynnika bio-koncentracji (BCF), translokacji (Ti) oraz indeksu geokumulacyjnego I_{geo}) dla roślin pobranych i użytych do testów biologicznych z analizowanego obszaru w celu wykazania czy istnieje korelacja pomiędzy wynikami uzyskanymi z badań chemicznych i biologicznych a zatem 2) czy będzie możliwość zastąpienia drogich, skomplikowanych i czasochłonnych metod chemicznych, tańszymi i prostszymi metodami biologicznymi.

Problem określenia biodostępnych form metali ciężkich na obszarach sąsiadujących z zakładami przemysłowymi jest istotny m.in. dlatego, że do tej pory na glebach w pobliżu tego typu zakładów prowadzone są uprawy rolne. W ocenie zanieczyszczenia środowiska często stosowane są zintegrowane metody badawcze, zatem w pracy zastosowano metody biologiczne i chemiczne.

W glebach zanieczyszczonych przez przemysł koksowniczy gdzie dominują zanieczyszczenia organiczne, ale obserwuje się także synergiczne oddziaływanie zanieczyszczeń metalami ciężkimi nie prowadzono dotąd kompleksowych badań biodostępności metali ciężkich w oparciu o metodę sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej. Aby ocenić proces akumulacji metali ciężkich nie tylko w glebach, ale i w roślinach przeprowadzono badania chemiczne i testy biologiczne. Określono także stopień zanieczyszczenia gleb związkami organicznymi, jako jednymi z typowych zanieczyszczeń emitowanych przez koksownie (naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(ghi)perylen, benzen, toluen, etylobenzen, m+pksylen, o-ksylen, styren, izopropylobenzen).

Aby zrealizować cel wykonano:

- 7 stopniową ekstrakcję chemiczną wybranych metali ciężkich wg metody Brümmera w glebach,
- badania zawartości ilościowej (całkowitej) metali ciężkich w glebach i roślinach,
- badania zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i węglowodorów aromatycznych w badanych glebach,

- testy biologiczne – Phytotoxkit (gorczyca biała *Sinapis alba* L., pieprzyc siewna *Lepidium sativum* L., pszenica zwyczajna *Triticum aestivum* L., ogórek siewny *Cucumis sativus* L.),
- a ponadto:
 - przeprowadzono charakterystykę statystyczną zawartości wybranych metali ciężkich w roślinach i w glebie (średnia arytmetyczna, średnia geometryczna, odchylenie standardowe, współczynnik zmienności),
 - określono charakter współwystępowania metali w liściach i korzeniu *Taraxacum officinale* oraz współwystępowania danego metalu w wybranych częściach rośliny i gleby np.: gleba–korzeń, liście–korzeń, gleba–liście,
 - obliczono wskaźniki ekotoksykologiczne,
 - wykonano analizę przedmiotowego piśmiennictwa oraz
 - dokonano interpretacji wyników w świetle obowiązujących aktów prawnych.

Tezy pracy

Zastosowanie zintegrowanych metod chemiczno-biologicznych umożliwia zidentyfikowanie rodzajów zanieczyszczeń emitowanych przez koksownie (zarówno zakumulowanych w glebie jak i bezpośrednio pobieranych z powietrza) oraz określenie ich biodostępności.

Istnieje zależność pomiędzy biodostępnością oznaczoną chemicznie a wybranymi wskaźnikami biologicznymi. Zatem istnieje realna szansa ograniczenia ilości drogich i czasochłonnych analiz chemicznych na rzecz testów biologicznych.

Część I

1. Przegląd literatury

W badaniach środowiska bardzo ważne jest prognozowanie zagrożeń wynikających z antropogenicznego wprowadzania różnego rodzaju związków organicznych i nieorganicznych, w tym m.in. metali ciężkich. Metale występują w środowisku w różnych formach, co determinuje ich różną biodostępność, mobilność oraz toksyczność (Świetlik, Trojanowska, 2008; Seńczuk, 2005; Apostoli, 1999; Templeton 1999).

Termin „biodostępność” posiada wiele znaczeń. Adekwatnie do tego istnieje wiele metod oznaczania biodostępnych form metali ciężkich w środowisku. Wg Meyer (2002), Vig i in. (2003) biodostępna frakcja metalu to łączna jego ilość w roztworze glebowym oraz związana z fazą stałą gleby. Templeton i in. (2000) termin „biodostępność” odnoszą do metody określania form występowania metali, z kolei Caussy i in. (2003) oraz Chojnacka i in. (2005) wspomniany termin, zamiennie z terminem „bioprzyswajalność” odnoszą do bezpośredniego narażenia konsumentów. Biodostępność metali dla roślin określana jest terminem „fitodostępność” (Meers i in., 2007; Song i in., 2004).

Jednym z głównych źródeł pierwiastków śladowych dla roślin jest gleba, która stanowi podstawowe ogniwo łańcucha troficznego: gleba – roślina – zwierzę – człowiek. Naturalne źródło pierwiastków śladowych w glebach stanowi skała macierzysta, materiał biologiczny oraz opad atmosferyczny. Rośliny pobierają pierwiastki śladowe z gleby głównie przez korzenie. Proces ten jest złożony i zależy od wielu czynników takich jak np.:

- wymiana kationowa przez błony komórkowe,
- transport wewnątrzkomórkowy,
- procesy ryzosfery,
- wydzielanie przez korzenie roślin różnego rodzaju substancji m.in. kwasów organicznych, aminokwasów i cukrów,
- stymulowanie przez mikroorganizmy wydzielania substancji organicznych przez korzenie,

- proces utleniania i redukcji kationów metali w otoczeniu korzeni,
- odczyn roztworów w ryzosferze.

Poza ww. właściwościami o stopniu mobilności pierwiastków śladowych decyduje forma występowania metali, ich stężenie w roztworze glebowym, wzajemne proporcje ilościowe, przepływ z fazy stałej do ciekłej a następnie do korzeni, zdolność roślin do pobierania poszczególnych metali oraz stopień przemieszczania metali z korzeni do części nadziemnych.

U wielu roślin, podobnie jak u np. *Taraxacum officinale* analiza zawartości metali ciężkich w ich poszczególnych organach (korzeń, liście, kwiatostan) pozwala stwierdzić, że największe ilości metali oznaczono w podziemnej części, tj. korzeniu. Korzenie pobierają pierwiastki w sposób aktywny (metaboliczny) lub bierny (niemetaboliczny). Pierwszy z nich (sposób aktywny) zachodzi przy udziale specjalnych kanałów w błonie komórkowej, wbrew gradientowi stężeń, przy użyciu energii metabolicznej. Z kolei bierne pobieranie pierwiastków polega na dyfuzji jonów metali z roztworu glebowego do komórek endodermi korzeni. Następnie metale z korzeni (z transpiracyjnym przepływem wody) są transportowane do nadziemnych części roślin. W przyrodzie dominuje aktywne pobieranie metali przez rośliny, czego dowodem jest mniejsze zróżnicowanie zawartości metali w generatywnych częściach roślin. Mechanizm pobierania zależy przede wszystkim od pierwiastka i tak np. ołów pobierany jest w sposób bierny, natomiast miedź, cynk i molibden w sposób aktywny. Źródłem metali ciężkich w roślinach może być także opad atmosferyczny, wtedy pobierają je poprzez części nadziemne, głównie przez liście (metale przenikają przez kutikulę do warstwy komórek mezofilu i wiązek ksylemu).

Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias (1999) w roślinach uprawnych Polski najmniejsze ilości metali znajdują się w owocach i ziarnie zbóż, z kolei największe w korzeniach roślin oraz w soczystych liściach warzyw i roślin motylkowych. Jak podają ww. autorzy z punktu widzenia biochemicznego wyróżnia się dwie grupy metali ciężkich. Pierwszą z nich stanowią metale niezbędne do prawidłowego przebiegu procesów metabolicznych, których niedobór może ograniczać prawidłowy wzrost i rozwój wszystkich organizmów żywych (Cu, Fe, Mn, Sn, Zn, Co, Cr, Se, V oraz Mg). Niedobór Cu, Mn i Zn powoduje zaburzenia metabolizmu i rozwoju roślin. Drugą grupę stanowią metale, których obecność w środowisku, niezależnie od ilości w jakiej występują jest zawsze szkodliwa (Cd, Pb i Hg). Warto jednak zaznaczyć, że zarówno niedobór jak i nadmiar pierwiastków śladowych jest szkodliwy dla roślin.

Rośliny często pobierają pierwiastki w ilościach przekraczających ich zapotrzebowanie fizjologiczne. Podwyższone ich zawartości w glebie mogą stanowić zatem zagrożenie i działać fitotoksycznie. Jednak duże zagrożenie dla roślin stanowi także niedobór wybranych pierwiastków, ograniczając plonowanie roślin oraz ich wartość pokarmową. Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias (1999) rośliny na ogół wykazują większą tolerancję w stosunku do nadmiernych ilości pierwiastków śladowych niż na ich deficyt, bowiem wykształciły one mecha-

nizm unieruchamiania nadmiaru metalu na błonach komórkowych lub wewnątrz komórek (Ernst, 1996).

Biodostępność metali ciężkich zależy od:

- form występowania metali (Mocek, Drzymała oraz Maszner, 2010; Meers i in., 2007; Caussy i in., 2003; Templeton i in., 2000; Kabata-Pendias, Pendias, 1999; Ernst, 1996)
- stężenia metali oraz ich charakteru (Koopmans i in., 2007; Meers i in., 2005; Song i in., 2004; Clemente i in., 2003; Walker i in., 2003)
- procesów sorpcji i desorpcji (Krishnamurti i Naidu, 2003; Krishnamurti, 2000; Brümmer i in., 1986)
- obecności w glebie związków organicznych (Huang i in., 1997; Norvell, 1984)
- potencjału oksydacyjno-redukcyjnego gleby oraz jej składu granulometrycznego (Siebelec i in., 2007; Walker i in., 2003; Brümmer i in., 1986).

Jak podaje Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska (PIOŚ) w badaniach środowiska, bardzo ważna jest ocena chemicznego zanieczyszczenia gleb, w tym przede wszystkim metalami ciężkimi. Skupienie szczególnej uwagi na ocenie zawartości metali ciężkich w środowisku, wynika z ich zdolności do bioakumulacji. Metale ciężkie są naturalnym składnikiem środowiska, a zanieczyszczeniem stają się w momencie przekroczenia ich naturalnej zawartości. Metale pochodzące ze źródeł antropogenicznych charakteryzują się większą rozpuszczalnością niż metale pochodzenia litogenicznego (Dmuchowski, 2005; Karczewska, 2002; Kaupenjohann i Wilcke, 1995; Maskall, Whitehead, Thornton, 1995; Ross, 1994). Dodatkowo metale ciężkie nie ulegają rozkładowi biologicznemu, co wpływa na konieczność poświęcenia im większej uwagi (Dmuchowski, 2005).

W przypadku gleb, stwierdzenie czy dany metal stanowi zanieczyszczenie czy nie decyduje przekroczenie dopuszczalnej wartości określonej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w *sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi* (Dz.U. 2016 poz. 1395).

Oznaczenie ilościowej zawartości metali ciężkich w glebach jest zagadnieniem złożonym, ze względu na dynamikę przemian gleb wskutek antropogenicznej działalności, szczególnie przemysłowej. Zachodzące w glebie procesy fizyczne i chemiczne wpływają na rozproszenie metali. Wg Ettler i in. (2004) średnia roczna prędkość migracji pionowej pierwiastków śladowych w glebach wynosi 0,3–0,36 cm/rok. Wg Erel i in. (1997) średnia roczna prędkość migracji metali wynosi 0,5 cm/rok, z kolei Miller i Friedman (1994) określili prędkość migracji metali w glebach leśnych na poziomie 0,8–1,97 cm/rok. Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias (1999) zasięg wpływu emisji przemysłowych często przekracza odległość 50 km, jednak największe zanieczyszczenie gleb zachodzi na ogół w najbliższym sąsiedztwie emitorów.

Łabętowicz i Rutkowska (2000), Łabętowicz (1995), oraz Wolt (1994) twierdzą, że analiza roztworu glebowego jest najlepszą metodą oceny bio-

przyswajalności metali w glebie. Z kolei wyniki badań zaprezentowane przez Gworek i wsp. (2006), Karczewska (2002), Mocek i wsp. (1997), Tack i Verloo (1995), Ross (1994), Förstner (1993), Mocek (1989), Brümmer (1986), wykazały, że przy ocenie zagrożenia spowodowanego metalami ciężkimi bardzo ważne jest określenie form w jakich występują w fazie stałej gleby oraz ich potencjalnej rozpuszczalności. Formy występowania metali ciężkich dają informację o ich rozpuszczalności, biodostępności, mobilności oraz właściwościach fizykochemicznych. Do określenia biodostępności metali ciężkich globalnie wykorzystuje się frakcjonowanie chemiczne (Gleyzes i wsp., 2002; Karczewska, 2002; Morera i wsp., 2001; Apostoli, 1999; Kennedy i wsp., 1997; Clevenger, 1990). Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna pozwala uzyskać informację nt. prawdopodobieństwa zmian rozpuszczalności metali, a tym samym ich bioprzyswajalności w wyniku przemian zachodzących w środowisku. Jak podaje Cajuste i wsp. (2000), Allen (1997), Kennedy (1997) oraz Zein i Brümmer (1991) stosowanie sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej pozwala przewidzieć krótko- i długoterminowe zmiany zachowania się metali ciężkich w glebach.

Za najważniejsze źródło zanieczyszczenia gleb miejskich uważa się przemysł (Wu i in., 2012). Zanieczyszczenie gleb następuje na skutek zachodzących awarii, emisji pyłów, niewłaściwego postępowania z odpadami oraz zwiększonej emisji motoryzacyjnych (Srinivasa i in., 2010; Kabała i in., 2009; Kabała i Chodak, 2002). Jednak podwyższone zawartości metali ciężkich stwierdzono także w glebach ogródków działkowych (Dąbkowska-Naskręt i Różański 2007), często przekraczające wartości dopuszczalne dla obszarów przemysłowych (Oleśków 2007). Badania zawartości metali ciężkich w glebach prowadzone są głównie na obszarach rolniczych w ramach PMS (Kiepas-Kokot, 2014).

Badania zawartości zanieczyszczeń w tym metali w glebach znajdujących się na terenach zamkniętych zakładów przemysłowych są najczęściej pomijane ze względu na brak zgody właścicieli na przeprowadzenie tego typu badań, dlatego są one często prowadzone, dopiero po zaprzestaniu działalności zakładu. Trudności przewidzenia zmian cech gleb poddanych bezpośredniemu oddziaływaniu przemysłu, w tym koksowniczemu podkreśla konieczność prowadzenia bardziej szczegółowych badań, co zostało zaprezentowane w niniejszej pracy (Kiepas-Kokot, 2014).

Zróźnicowanie zawartości metali ciężkich na danym obszarze może wynikać z zanieczyszczeń punktowych (np. na skutek składowania odpadów) (Song i in., 2009). Na terenach zurbanizowanych zmieniają się właściwości gleb (Pouyat i in., 2007) oraz ich funkcje (Yesilonis i in., 2008). Jak podaje Balaceanu i in. (2011), Biernacka i Małuszyński (2007) oraz Pomierny i Ciepał (2004) w otoczeniu emisji punktowej, w powierzchniowej warstwie gleby, zmiany zawartości metali ciężkich mają charakter liniowy. Zasięg emisji zależy zarówno od parametrów emitora (głównie od jego wysokości) oraz warunków lokalnych (Kabir i in., 2012; Gruszczyński, 2007). Jak podaje Niesiobędzka i Krajewska (2007) w środowisku miejsko-przemysłowym ustalenie granic oddziaływania

poszczególnych emitatorów jest bardzo trudne, gdyż ładunki zanieczyszczeń nakładają się na siebie wzajemnie.

Wprowadzanie znacznych ilości metali ciężkich do gleby może powodować naruszenie naturalnej równowagi, co zwiększa ryzyko włączenia metali do łańcucha troficznego (Maciejewska i Kwiatkowska, 2003; Motowicka-Terelak i Terelak, 2002; Banin i Han, 1999; Denaix i wsp., 1999; Turski i Baran, 1995).

Określenie zanieczyszczeń organicznych jest również problematyczne, ze względu na skomplikowane metody identyfikacji tego typu związków, możliwość ich degradacji (samoistnie lub przy udziale mikroorganizmów), trudne do określenia drogi migracji oraz wzajemne transformacje związków naturalnych i antropogenicznych (Sas-Nowosielska, 2009).

2. Charakterystyka roślin testowych wybranych do badań

Rośliny odgrywają ważną rolę w oczyszczaniu środowiska, w tym gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, m.in. pobierają je z roztworu glebowego wraz z wodą oraz substancjami odżywczymi (fitoekstrakcja) (Dzierżanowski, Gawroński, 2011; Buszewski i in., 2000). Ilość pobieranych metali zależy zarówno od ich stężenia, gatunku roślin jak i warunków glebowych m.in. odczynu, zasolenia oraz zawartości substancji organicznej (Kwiatkowska-Malina, Maciejewska, 2009). Metale takie jak Mn, Cu, Zn rośliny pobierają w bardzo małych ilościach. Jak podaje Mocek, Drzymała oraz Maszner (2010) o wzroście i rozwoju roślin decyduje ilość biodostępnych form metali ciężkich w glebie, a nie ich zawartość całkowita. Wg ww. autorów zawartość łatwo przyswajalnych form metali często stanowi mniej niż 1% ich całkowitej zawartości w glebie.

2.1. Mniszek pospolity *Taraxacum officinale*

Jednym z najczęściej występujących gatunków roślin na terenach zanieczyszczonych przez przemysł koksowniczy jest mniszek pospolity *Taraxacum officinale* (Rutkowski, 1998; Stace, 1993), który należy do rodziny astrowatych (*Asteraceae*) i jest często wykorzystywany do fitoremediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi (uznawany jest za bioindykator tego typu zanieczyszczeń w glebie) (Gawroński i in., 2011). *Taraxacum officinale* preferuje siedliska przekształcone m.in. grunty uprawiane, rozjeżdżane, po pożarach, wydeptywane itp., jednak najlepszy wzrost osiąga na żyznych glebach przepuszczalnych, zasobnych w azot i potas, o odczynie obojętnym, umiarkowanie wilgotnych oraz w nasłonecznionym stanowisku. Opisywana roślina unika gleb gliniastych, słabo przepuszczalnych, silnie zasolonych i zakwaszonych. Doskonale sobie radzi

na nieużytkach, w zaroślach, trawnikach, rumowiskach, polach, pastwiskach, łąkach oraz widnych lasach, pojawia się również w sadach i ogrodach. Jest to roślina wieloletnia o wysokości od 10 do 50 cm, której korzeń, kwiatostany jak i liście nadają się do spożycia, co może stanowić zagrożenie włączenia pobranych przez roślinę zanieczyszczeń do łańcucha pokarmowego ludzi i zwierząt (Gawroński, Greger, Gawrońska, 2011; Kabata-Pendias, Krakowiak 1997).

Taraxacum officinale stanowi cenny surowiec zielarski. Stosowany jest jako roślina miododajna (zwabia owady zapylające) i pastewna, w preparatach zwalczających szkodniki i choroby roślin oraz w środkach stymulujących ich wzrost. *Taraxacum officinale* w uprawach rolnych, sadach i ogrodach oraz na użytkach zielonych uznawany jest za chwast.

Taraxacum officinale posiada gruby, walcowaty korzeń spichrzowy o średnicy od 2 do 3 cm i długości dochodzącej do 1–2 m. Na całej jego długości (mniej lub bardziej regularnie) występują korzenie boczne, które wyrastają w dwóch rzędach i rozchodzą się w dół zgodnie z ruchem wskazówek zegara w formie spirali. Łodyga jest skrócona, ukryta pod glebą, wczesną wiosną wyrasta z niej rozeta bezogonkowych, podłużnych liści, z biegnącą po środku główną żyłą mleczną, zawierającą gorzki, białawy sok oraz puste, bezlistne, owłosione szypuły (wys. podczas kwitnienia do 35 cm, podczas owocowania do ponad 60 cm), na których wznoszą się języczkowate kwiaty o średnicy od 2,5 do 5 cm, koloru jasnożółtego, złocistożółtego lub pomarańczowożółtego (Tacik, 1980).

Liście osiągają ok. 40 cm długości, na powierzchni są nagie, zwykle skąpo owłosione. Mogą wznosić się ku górze lub być płasko rozłożone na powierzchni ziemi. Blaszka liściowa przeważnie jest głęboko pierzasto wcinana, kształtu owalnego, podłużnego, lancetowatego do lirowatego. W dolnej części blaszka liściowa zwęża się w ogonek, który może być oskrzydłony lub nie. Zróżnicowany kształt liści zależy od wieku rośliny (starsze liście są głęboko wcinane, młodsze mają gładziej brzegi), liczby liści (wraz ze wzrostem liczby liści zmniejsza się stosunek ich długości do szerokości), warunków świetlnych (w miejscach nasłonecznionych liście są głęboko wcinane), może także wynikać z plastyczności fenotypowej.

Kwiaty obupłciowe, zebrane są w koszyczki kwiatowe, których okrywa (dzwonkowatego lub cylindrycznego kształtu) o średnicy od 0,8 do 4 cm, złożona jest z kilku szeregów lancetowatych lub jajowatych listków (szer. od 1 do 6 mm). Zewnętrzne listki okrywy wyrastają w 2–3 rzędach i wyginają się łukowato zarówno w czasie kwitnienia jak i dojrzewania owoców, z kolei wewnętrzne listki są wzniesione zarówno podczas rozwijania się kwiatostanu jak i podczas kwitnienia. Po dojrzewaniu owoców odciągają się do tyłu. Rodzaj kwiatów (przedprątne) utrudnia samozapylanie, w rezultacie czego roślina jest zapylana przez owady. Po przekwitnięciu tworzą się owocostany zbudowane z drobnych nasion (typu niełupka), zaopatrzonych w aparat lotny, co umożliwia ich przenoszenie przez wiatr na bardzo dalekie odległości (tzw. anemochoria). Owoce są odwrotnie lancetowate, na powierzchni żeberkowate, 4-groniaste o przekro-

ju rombowym. Najczęściej koloru słomkowego, rzadziej szarego, brązowego, oliwkowego lub czerwonego. W szczytowej części zwężone, zakończone stożkową lub cylindryczną piramidką, która na szczycie tworzy włosowato cienki dzióbek z białym puchem kielichowym. Po okresie dojrzewania, listki okrywają rozchylając się, odsłaniając owoce tworzące puszystą kulę.

Opisywany gatunek tworzy mikoryzę arbuskularną z grzybami z gromady *Glomeromycota*.

2.2. Gorczyca biała *Sinapis alba* L.

Gorczyca biała *Sinapis alba* L. (Caligari, Brandham, 2001; Rutkowski, 1998; Sawicka, Kotiuk, 2007) nazywana również gorczycą jasną, z rodziny kapustowatych (*Brassicaceae*). Ma wiele zastosowań, uważana jest za roślinę przyprawową, miododajną, leczniczą, użytkową, a nawet trującą.

Sinapis alba to roślina jednoroczna, jara, kwitnąca od końca maja do początku sierpnia jest często uprawiana w Polsce (antropofit zadomowiony). Osiąga wysokość od 30 do 60 cm. Posiada słabo rozwinięty, cienki, palowy, wrzecionowaty korzeń (podobny do korzenia rzepaku). Charakterystyczne dla opisywanej rośliny są złocistożółte, pachnące kwiaty o 4 działkach kielicha i tej samej liczbie płatków korony (ułożonych na krzyż), 4 dłuższych pręcików, 2 krótszych oraz słupka. W okresie kwitnienia, na wierzchołku kwiatostanu powstaje baldachogrono, na obwodzie którego występują kwiaty w pełni rozwoju, natomiast w środku pączki kwiatowe i najmłodsze kwiaty. Liście ogonkowe występują naprzemianległe, są słabo owłosione, pierzastodzielne, posiadają działki nierówne, tępo ząbkowane. Szorstko owłosiona łodyga *Sinapis alba* jest prosto wzniesiona, bruzdkowana i silnie rozgałęziona. Jej wysokość zwykle osiąga do 60 cm, jednak na dobrej jakości glebach wilgotnych *Sinapis alba* może osiągać znacznie wyższy wzrost (nawet do 150 cm). Owoce to żółte, szorstko owłosione, kuliste łuszczyzny, w których po okresie dojrzewania wytwarzają się okrągłe nasiona koloru jasnożółtego.

Ze względu na krótki okres wegetacji, niewielkie wymagania glebowe oraz szybki przyrost masy zielonej *Sinapis alba* często uprawiana jest po zbóżach w międzyplonie ścierniskowym, na zielony nawóz lub stosowana jako mulczowanie na zimę. Uprawiana jest także do produkcji oleju przemysłowego i na paszę. Opisywana roślina wymaga gleb o odczynie obojętnym lub zbliżonym do obojętnego (pH w granicach 5,8–6,8), gdyż nie toleruje gleb kwaśnych. Najlepsze plony uzyskuje się na glebach gliniastych, piaszczysto gliniastych, torfach i zmeliorowanych murszach. Pod uprawę *Sinapis alba* nie nadają się gleby zakwaszone, suche, podmokłe, zwięzłe, piaszczyste i bardzo lekkie. W okresie wschodów jest mało wrażliwa na wiosenne przymrozki (do -2°C). Wykazuje natomiast wrażliwość na okresowe niedobory wody w glebie, szczególnie w trakcie wschodów, w okresie kwitnienia i dojrzewania.

2.3. Pieprzyca siewna *Lepidium sativum* L.

Pieprzyca siewna *Lepidium sativum* L. (Rutkowski, 1998) (pot. rzeżucha, rzeżucha ogrodowa albo rzeżucha siewna) to jednoroczna, warzywna roślina, z rodziny kapustowatych (*Brassicaceae*).

System korzeniowy *Lepidium sativum* jest małowzrostowy. Łodyga opisywanej rośliny z sinozielonym nalotem, osiąga wysokość od 30 do 60 cm, jest wzniesiona, u góry silnie rozgałęziona. Liście zróżnicowane, górne równowąskie, siedzące, niepodzielne, środkowe – trójdzielne oraz dolne długoogonkowe, pierzaste (o odcinkach nacinanych lub całobrzegich) koloru zielonego. *Lepidium sativum* wykształca kwiatostan w formie grona, zbudowany z licznych drobnych, czterokrotnych kwiatków koloru białego lub jasnoróżowego. Owoce wielkości od 5 do 6 mm tworzą okrągło jajowate, w górze oskrzydłone łuszczyнки, zawierające dwa gładkie, jajowate, ostro zakończone nasiona koloru czerwono-brązowego (Manohar i in., 2012).

Jest bardzo łatwa w uprawie i nie ma większych wymagań, co do warunków klimatycznych i glebowych. *Lepidium sativum* można uprawiać na różnego rodzaju podłożach, włącznie z podłożem bezglebowym. Warto zaznaczyć, że nasiona mogą być wysiane na powierzchni gruntu i nie muszą być przykrywane glebą. Optymalna temperatura dla kiełkowania nasion to 20–22°C, ale roślina rośnie nawet w temperaturze 10°C. Kwitnie wczesnym latem od czerwca do lipca. Okres wegetacji jest bardzo krótki i roślinę można zbierać już po ok. 12 do 15 dniach. *Lepidium sativum* preferuje jasne, nasłonecznione stanowiska o dużej wilgotności (Manohar i in., 2012).

2.4. Pszenica zwyczajna *Triticum aestivum* L.

Pszenica zwyczajna *Triticum aestivum* L. (Rutkowski, 1998) to roślina jednoroczna z rodziny wiechlinowatych. Uznawana jest za roślinę użytkową (wytworza się z niej mąkę i kaszę), rolniczą (wytworza się z niej paszę, wykorzystuje się również otręby oraz słomę) i leczniczą (stosowana w medycynie skrobia, a w dietetyce otręby).

Opisywana roślina posiada słabo rozwinięty system korzeniowy. Łodyga żdźbło *Triticum aestivum* osiąga wysokość od 100 do 200 cm. Równowąskie, wydłużone, pochwiaste liście naprzemianległe, ustawione są dwurzędowo, w dotyku są szorstkie i posiadają żyłkowanie równoległe. Kwiaty *Triticum aestivum* są klejstogamiczne, zebrane w czworoboczny kłos, zbudowany z kilku (zwykle 4-kwiatowych) kłosków. Górna i dolna pochewka mają taką samą długość, przy czym dolna w zależności od odmiany może być zaostzona, oścista lub bezostna. Owoce *Triticum aestivum* to zaokrąglony ziarniak z bruzdą na przedniej stronie.

Triticum aestivum to roślina o dużych wymaganiach wilgotnościowych, glebowych i uprawowych. Roślina niekorzystnie reaguje zarówno na nadmiar

jak i brak wody. Nadmiar wody może powodować przedłużenie okresu wegetacji, opóźnienie dojrzewania rośliny, porastanie oraz tzw. pośląd (niedostateczne wypełnienie ziarna).

Pod uprawę *Triticum aestivum* najodpowiedniejsze są gleby dobre i bardzo dobre kompleksu pszennego bardzo dobrego i dobrego (klasa od I do III b), o odczynie pH > 6,2 i dużej zdolności do magazynowania wody. Nie wyklucza się uprawy *Triticum aestivum* na glebach gorszej jakości, jednak wiąże się to z uzyskaniem niższych plonów oraz większymi nakładami finansowymi m.in. na nawożenie. Kiełkowanie może zachodzić przy temperaturze 4°C, jednak optymalna temperatura kiełkowania mieści się w zakresie od 12 do 20°C.

2.5. Ogórek siewny *Cucumis sativus* L.

Ogórek siewny *Cucumis sativus* L. (Rutkowski, 1998) to roślina jednoroczna z rodziny dyniowatych (*Cucurbitaceae*) o dużych wymaganiach cieplnych i glebowych. Opisywana roślina ma wiele zastosowań, uważana jest za roślinę jadalną, użytkową oraz pyłkodajną.

Liście *Cucumis sativus* są pięcioklapowe, dłoniaste, na powierzchni owłosione. Kwiaty koloru żółtego wyrastają z kątów liści. Opisywana roślina wytwarza 3 typy kwiatów: żeńskie (ze słupkiem), męskie (z pręcikami) oraz hermafrodytyczne (posiadające organy żeńskie i męskie). Liczba poszczególnych kwiatów oraz kolejność ich inicjacji decyduje o płci całej rośliny. Owoce *Cucumis sativus* to tzw. jagoda, koloru od ciemnozielonego do żółtego. Owoce charakteryzują się mniej lub bardziej wydłużonym kształtem oraz różną wielkością, na powierzchni mogą być gładkie lub pokryte brodawkami, w ich wnętrzu znajdują się nasiona.

Optymalna temperatura kiełkowania opisywanej rośliny wynosi 30°C, natomiast w temperaturze poniżej 12°C może dochodzić do zamierania siewek. Warto tutaj zaznaczyć, że znacznie większe znaczenie ma temperatura gleby, niż otoczenia. Dobrze nagrany grunt chroni rośliny przed niską temperaturą i mogą one wówczas wytrzymać w temperaturze nawet 10°C. Niskie temperatury ograniczają prawidłowy wzrost rośliny. *Cucumis sativus* preferuje stanowiska nasłonecznione. Pod uprawę *Cucumis sativus* najodpowiedniejsze są gleby wysokich klas, o dobrej strukturze, łatwo nagrzewające się, o wysokiej zawartości materii organicznej i próchnicy, łatwo przepuszczalne m.in. czarne ziemie, czarnoziemy, mady rzeczne, piaszczysto-gliniaste oraz lessy. Pod względem odczynu gleby najlepszy wzrost i owocowanie *Cucumis sativus* osiąga przy pH od 6,0 do 7,2, przy czym wykazuje on tolerancję na obniżenie się odczynu nawet do pH 5,8. *Cucumis sativus* do prawidłowego wzrostu potrzebuje dużo wody, szczególnie w okresie wschodów i kwitnienia. Opisywana roślina posiada rozległy, płytki system korzeniowy, skupiony w wierzchniej warstwie gleby (do głębokości ok. 30 cm) i pobiera głównie składniki znajdujące się w zasięgu korzeni.

2.6. Brzoza brodawkowata *Betula pendula*

Brzoza brodawkowata *Betula pendula* (Rutkowski, 1998) nazywana również brzozą zwisłą, brzezina, brzozą gruczołową, brzozą białą, to gatunek drzewa z rodziny brzozowatych (*Betulaceae* Gray).

Betula pendula to roślina jadalna, lecznicza (działanie wzmacniające, rozkurczowe i moczopędne – sok z brzozy, liście oraz grzyb – tzw. guz brzozy), ozdobna oraz wykorzystywana w przemyśle (m.in. w papierniczym, meblowym, dekoracyjnym i jako opał).

Osiąga wysokość do 30 m, posiada płytki system korzeniowy, mocno rozgałęziony, sercowaty, który wyjaławia glebę, często uniemożliwiając wzrost innych roślin w bezpośrednim sąsiedztwie. U młodych drzew kora (z przetchlinkami) jest gładka i cienka, koloru brązowo-purpurowego, u starszych zwykle kredowobiała, grubsza u nasady, głęboko spękana, łuszcząca się okrężnie, koloru ciemnego, często czarnego. Pędy brzozy brodawkowej są delikatne i wiotkie, zwisające, nieowłosione, pokryte twardymi brodawkami, w dotyku szorstkie. Liście sezonowe, zrzucane na zimę, skrętoległe, z długim ogonkiem i podwójnie ząbkowanej blaszce liściowej. „Starsze” osadzone na krótkopędach (zwykle występują po 2 lub 3), trójkątne lub romboidalne, podwójnie piłkowane, z ostrym wierzchołkiem i nasadzie szerokoklinowej zaokrąglonej lub niezaokrąglonej, długości od 3 do 7 cm i szerokości od 2 do 5 cm, na powierzchni górnej ciemnozielone, od spodu jaśniejsze – zielonoszare (jesienią zmieniają kolor na złocistożółty), szorstkie, zwykle z nasadą szerokoklinową, z 6–7 parami nerwów bocznych (brunatnych lub prawie białawych). Najmłodsze liście brzozy brodawkowej (u nasady sercowate) osadzone są na pędach odroślowych, lepkie i omszone. Okres kwitnienia *Betula pendula* przypada na kwiecień i maj. Kwiaty rozdzielnopłciowe, zebrane w kotkowatych kwiatostanach, żeńskie (mniejsze od męskich) koloru lekko czerwonawego, osadzone na szypułkach ukazują się jesienią, męskie z 2–3 pręcikami, żółtawe, zwisające, bez szypulek, widoczne wiosną. Owoce w zwisających na szypułkach owocostanach (podłużnych szyszeczkach), drobne, mają postać spłaszczonych orzeszków szeroko oskrzydlnych z dwóch stron, dojrzewają pod koniec lata. Nasiona wielkości poniżej 4 mm, koloru brązowego, rozsiewane głównie przez wiatr (Seneta, Dolatowski, 2009).

Opisywana roślina ma niewielkie wymagania siedliskowe, może rosnąć zarówno na glebach mineralnych jak i organogenicznych. *Betula pendula* preferuje stanowiska dobrze nasłonecznione, występuje głównie na piaskach gliniastych lub na glebach lekkich, umiarkowanie wilgotnych i niezbyt suchych. Spotykana jest również w postaci krzewiastej na glebach ubogich, suchych oraz kwaśnych i podmokłych. Opisywana roślina charakteryzuje się tolerancją na zmiany odczynu gleby oraz zasobności w azot (Zarzycki, 1979), uważana jest za gatunek pionierski, łatwo rozsiewa się, szybko rośnie na nieużytkach przemysłowych, glebach jałowych, suchych i piaszczystych terenach, w zaroślach i na zrębach, na zwalach węglowych, wydmach, wyrobiskach piaskarni, na gru-

zach, ruinach. Jest odporna na zanieczyszczenia atmosfery, w tym pyły przemysłowe zawierające metale ciężkie takie jak: cynk, kadm i miedź oraz zasolenie gleb (Gruca-Królikowska, Waclawik, 2006; Zarzycki, 1979). Z tego względu często występuje na gruntach zanieczyszczonych m.in. na stanowiskach gdzie sosna zwyczajna już nie może rosnąć (Gruca-Królikowska, Waclawik, 2006). Ze względu na odporność *Betula pendula* na różnego rodzaju zanieczyszczenia chętnie stosowana jest w nasadzeniach miejskich, parkach oraz ogrodach (Sęta, Dolatowski, 2009).

3. Właściwości fizyczne i chemiczne gleb zanieczyszczonych

W polskim piśmiennictwie gleboznawczym dominuje definicja gleby zaproponowana przez Dobrzańskiego i Zawadzkiego (1995). Autorzy zdefiniowali glebę *jako twór przyrody stanowiący powierzchniową warstwę lądów globu ziemskiego, zdolną do zaspokajania zapotrzebowania roślin na składniki pokarmowe i wodę oraz zaopatrywania korzeni roślin w niezbędną ilość powietrza (tlenu) i ciepła, umożliwiających ich normalny rozwój*.

Gleba obok wody i powietrza stanowi podstawowy składnik środowiska. Jest głównym ośrodkiem akumulacji różnego rodzaju zanieczyszczeń. Pełni również rolę filtra chroniącego ekosystemy przed różnego rodzaju zanieczyszczeniami i ich szkodliwym wpływem na środowisko. W glebie część zanieczyszczeń ulega rozkładowi.

Gleby przekształcone antropogenicznie często wykazują zróżnicowane właściwości fizyczne i chemiczne w obrębie niewielkich obszarów m.in. odczyn, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, skład granulometryczny, zawartość węglanów, rodzaj i ilość minerałów ilastych, wymienna pojemność w stosunku do kationów oraz zawartość substancji organicznej, co wpływa na formy występowania zanieczyszczeń, ich mobilność, a tym samym biodostępność (Sas-Nowosielska, 2009).

Do określenia zachowania się pierwiastków w glebie konieczne jest poznanie właściwości gleb. Kabata-Pendias i Pendias (1999) podają ogólne prawidłowości wpływu właściwości gleb na stopień szkodliwości metali ciężkich. Wg ww. autorów wszystkie gleby zawierające duże ilości substancji organicznej, gleby zasobne w minerały ilaste, gleby wapienne, gleby o odczynie obojętnym lub alkalicznym wykazują dużą zdolność wiązania pierwiastków śladowych i zatrzymywania ich w powierzchniowych warstwach. Należy jednak pamiętać, że nagromadzenie dużych ilości metali w takich glebach prowadzi do zachwiania równowagi chemicznej i może wpływać niekorzystnie na ekosystemy. Z kolei gleby piaszczyste o kwaśnym odczynie i małej pojemności sorpcyjnej słabo sorbują metale, które przemieszczają się w głąb profilu, do wód powierzchniowych i podziemnych, albo są pobierane przez rośliny. W glebach tego typu nawet najmniejsze ilości toksycznych pierwiastków śladowych mogą niekorzystnie wpły-

wać na rośliny. Na ruchliwość metali w glebie ma wpływ również sposób jej użytkowania. Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias (1999) roztwory gleb leśnych zawierają znacznie więcej cynku (4%) i kadmu (10%), w porównaniu do roztworów gleb uprawnych (0,3% – Zn i 0,6% – Cd).

3.1. Odczyn gleb

Odczyn gleb w dużym stopniu decyduje o przebiegu biologicznych i fizykochemicznych procesów. Traktowany jest jako wskaźnik zmian właściwości gleb (wykazuje podatność do zmian w wyniku działania różnego rodzaju czynników zewnętrznych). Odczyn gleb badany jest w wodzie (odpowiada stężeniu jonów wodorowych w roztworze glebowym) i chlorku potasu (uwzględnia również jony wodorowe słabo związane ze stałą frakcją gleby). Wartość odczynu gleb zależy przede wszystkim od rodzaju skały macierzystej na której wykształciły się dane gleby. Na odczyn gleb ma również wpływ m.in. zawartość materii organicznej i jej przemiany oraz warunki klimatyczne. Dla większości procesów biologicznych optymalny zakres pH mieści się w granicach od 5,5 do 7,2 (Buczowski, Kondzielski, Szymański, 2002).

Odczyn gleb wpływa na wzrost i rozwój roślin, decyduje o rozpuszczalności metali ciężkich i przyswajalności przez rośliny składników pokarmowych, oddziałuje na szybkość i kierunek zachodzących w glebie procesów biologicznych i fizykochemicznych, decyduje również o stanie równowagi zachodzących w glebie procesów sorpcji i desorpcji kationów wodoru i metali (Buczowski, Kondzielski, Szymański, 2002).

Odczyn gleb wpływa na mobilność metali w środowisku glebowym. W glebach obojętnych i zasadowych rozpuszczalność metali jest zazwyczaj niska a rośnie wraz ze zmniejszaniem się wartości pH. W glebach kwaśnych metale ciężkie uwalniane są z fazy stałej i przechodzą do roztworu glebowego (McBride 1998, Paszko i Gąszczyk 1996). Odczyn kwaśny i bardzo kwaśny zanieczyszczonych gleb powoduje zagrożenie dla środowiska związane ze zwiększeniem mobilności metali ciężkich, a tym samym zwiększeniem ich udziału w obiegu biogeochemicznym (Dmuchowski, 2005; Karczewska, 2002; Gorlach, Gambuś, 1991).

3.2. Zawartość węgla organicznego i substancji organicznej

Zawartość węgla organicznego w glebach jest wskaźnikiem stopnia jej humifikacji oraz miarą zawartości substancji organicznej, która bezpośrednio i pośrednio wpływa m.in. na zasobność gleb w składniki pokarmowe, ich pojemność sorpcyjną, stosunki powietrzno-wodne, buforowość oraz strukturę. Gleby o małej zawartości substancji organicznej charakteryzuje niska pojemność wymienna dla kationów. Ponadto gleby te mogą akumulować toksyczne związki organiczne.

Zawartość materii organicznej decyduje także o biodostępności metali. Wzrost zawartości substancji organicznej w glebie, powoduje niższą przyswajalność (na skutek ich silnego wiązania z substancją organiczną) większości metali (m.in. miedzi, cynku, ołowiu i manganu) dla roślin.

3.3. Skład granulometryczny

Gleba jest ośrodkiem trójfazowym zbudowanym z fazy stałej, ciekłej i gazowej (powietrze glebowe). Fazę stałą gleby tworzą różnej wielkości i kształtów ziarna mineralne, połączone z materią organiczną i tlenkami żelaza. Podział ziaren na frakcje pozwala otrzymać ogólny obraz fazy stałej gleby. Fazę ciekłą stanowi woda z rozpuszczonymi w niej związkami organicznymi i mineralnymi. Skład granulometryczny określa jakościowe (uziarnienie) i ilościowe właściwości gleby. Uziarnienie to wewnętrzna, stała cecha gleby pozwalająca określić jej właściwości fizyczne oraz sposób zachowania w różnych warunkach. Wpływa na stabilność mechaniczną gleby, napowietrzanie, przewodnictwo termiczne oraz podatność na erozję. Analiza mechaniczna gleby pozwala wyróżnić 3 frakcje: piasek, pył i il.

4. Najczęściej zanieczyszczające środowisko metale ciężkie – oddziaływanie/funkcje w środowisku

Jednym z ważnych (z punktu widzenia ochrony zdrowia i życia ludzi oraz zwierząt) zanieczyszczeń powierzchniowej warstwy gleby są metale ciężkie. Specyfika tego typu zanieczyszczeń wynika z ich charakteru – nie ulegają biodegradacji ani rozkładowi do związków prostych (Buczkowski, Kondzielski, Szymański, 2002). Naturalnym źródłem pierwiastków śladowych w glebie jest skała macierzysta, rozłożony materiał biologiczny oraz opad atmosferyczny deszczy i pyłów. Zróżnicowane rozmieszczenie pierwiastków śladowych w glebach warunkują zachodzące procesy glebowe m.in. rozpuszczalność metali, dyfuzja (wytrącanie minerałów), okluzja, sorpcja, wiązanie przez substancję organiczną, powstawanie związków kompleksowych, a także pobieranie przez mikroorganizmy. Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias (1999) istotne zróżnicowanie w występowaniu pierwiastków śladowych stwierdza się pomiędzy gatunkami gleb niż ich typami.

4.1. Chrom

Metal ten w największych ilościach występuje w ultrazasadowych skałach magmowych (zawartość od 1600 do 3400 ppm). Znacznie mniejsze jego ilości zawierają skały kwaśne (np. w kwaśnych skałach wulkanicznych zawartość

chromu wynosi zaledwie od 4 do 16 ppm), ilaste (60–120 ppm) oraz wapienie i dolomity (zawartość Cr od 5 do 16 ppm) (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Większość jego minerałów jest odporna na wietrzenie i akumuluje się w residuum. Forma mobilna opisywanego metalu (CrO_4^{2-}) powstaje w warunkach oksydacyjnych i jest sorbowana przez wodorotlenki Fe i Al oraz przez minerały ilaste.

Zawartość chromu w glebach zależy od ich rodzaju oraz składu mechanicznego. Największe jego ilości występują w rędzinach (średnia zawartość 83 ppm), następnie w glebach gliniastych (średnia zawartość 40 ppm) oraz w glebach piaszczystych (średnia zawartość 30 ppm). Pod względem składu mechanicznego największe ilości chromu występują w glebach ciężkich (do 24 ppm). Mniejsze jego ilości występują w glebach średnich (do 15 ppm), a najmniejsze w mineralnych glebach piaszkowych (7 ppm) (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Opisywany metal występuje w glebach głównie na stopniu utlenienia +3 i +6. Kation Cr^{3+} jest słabo rozpuszczalny i ulega całkowicie wytrąceniu przy pH 5,5, z kolei Cr^{6+} zarówno w glebach kwaśnych jak i alkalicznych jest łatwo rozpuszczalny (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Formy występowania chromu w glebie zależą od jej odczynu. W glebach o $\text{pH} < 5$ dominują kationy CrOH_2^+ i CrO_4^{2-} . Przy pH w zakresie od 5 do 7 przeważa $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, natomiast w glebach o $\text{pH} > 7$ opisywany metal występuje w formie CrO_4^{2-} i $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Wraz ze wzrostem kwasowości gleb maleje sorpcja Cr^{6+} , natomiast wzrasta Cr^{3+} . Prawidłowość ta może zostać zmieniona poprzez wzbogacenie gleby w substancję organiczną, która dodatkowo wpływa na proces redukcji łatwo rozpuszczalnego Cr^{6+} do słabo rozpuszczalnego Cr^{3+} . Głównym źródłem zanieczyszczenia gleb opisywanym metalem są opady i emisje przemysłowe oraz stosowanie osadów ściekowych. W gruntach zanieczyszczonych chrom koncentruje się głównie w wierzchniej warstwie gleby. Metal ten raczej nie jest pobierany przez rośliny, jednak w specyficznych warunkach może być fitoakumulowany, czego dowodem są znaczne jego ilości w pokładach węgla (średnia zawartość Cr wynosi ok. 20 ppm) oraz w ropie naftowej (zawartość Cr od 0,7 do 4 ppm). Mobilne formy chromu ograniczają aktywność enzymatyczną mikroorganizmów (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Chrom nie jest niezbędny do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Rośliny pobierają go w sposób bierny. Największe ilości kumulują się w częściach nadziemnych oraz w korzeniu. W roślinach zbożowych nie jest transportowany do nasion i ziarna zbóż. Biodostępność opisywanego metalu zależy od form w jakich występuje. Łatwo dostępne formy to Cr^{6+} , Cr^{2+} oraz CrO_4^{2-} . Również toksyczne działanie chromu dla roślin zależy od form w jakich występuje opisywany metal. To samo stężenie dwóch związków chromu (Cr_2O_7 i $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)^3$) działa w różny sposób na rośliny (pierwszy ww. związek działa silnie toksycznie, podczas gdy drugi nie powoduje uszkodzeń). Dla roślin bardzo wrażliwych szkodliwa jest zawartość chromu > 2 ppm, natomiast dla roślin odpornych > 20 ppm. Toksyczne działanie chromu na rośliny objawia się

więdnieniem roślin (zaburzenie gospodarki wodnej), chlorozą młodych liści oraz uszkodzeniem stożków wzrostu i korzeni (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

4.2. Cynk

Cynk w środowisku występuje powszechnie w postaci dwuwartościowej. Jednak w glebach oraz środowisku hipergenicznym może tworzyć jony kompleksowe takie jak np.: ZnO_2^- , ZnOH^+ , Zn(OH)_3^- i ZnHCO_3^+ . W środowisku glebowym metal ten wykazuje właściwości chalkofilne, jednak w określonych warunkach (tworząc własne minerały krzemianowe) może ujawniać litofilność. W procesie wietrzenia (w środowisku kwaśnym) wszystkie związki cynku są łatwo rozpuszczalne, a uwalniane jony tworzą połączenia zarówno mineralne jak i mineralno-organiczne wykazujące się dużą mobilnością. Warto tutaj zaznaczyć, że znacznie łatwiej pobierany jest cynk pochodzący ze źródeł antropogenicznych. Rozpuszczalność cynku proporcjonalnie maleje wraz ze wzrostem odczynu gleby. Cynk podlega wytrącaniu, głównie w obecności jonów siarczanowych (Dmuchowski, 2005).

Cynk jest jednym z najbardziej ruchliwych metali występujących w glebach. Metal ten występuje w znacznej ilości w powierzchniowej warstwie gleb mineralnych i organicznych, na skutek tworzenia trwałych połączeń z substancją organiczną. Dodatkowo cynk jest silnie wiązany z tlenkami żelaza i manganu, co warunkuje jego znaczny udział w żelazistych konkrecjach glebowych i manganowych (Dmuchowski, 2005).

W Polsce największe ilości cynku występują w ciężkich glebach brunatnych i madach, z kolei najmniejsze w lekkich glebach pyłowych i bielicowych. Średnia zawartość tego metalu we wszystkich niezanieczyszczonych glebach w kraju wynosi ok 40 ppm. Dopuszczalna ilość cynku w glebach użytkowanych rolniczo wynosi 300 mg/kg_{s.m.} (głębokość 0–0,3 m ppt) – grunty grupy II, podgrupa gruntów II-2. Jest to ilość chroniąca biologiczną aktywność gleb. Ilość pobieranego cynku przez rośliny wyższe jest proporcjonalna do jego stężenia w glebie. W związku z tym ponadnormatywna zawartość cynku w glebie może stanowić zagrożenie zwiększenia jego ilości w łańcuchu żywieniowym (Dmuchowski, 2005).

Obniżenie fitoprzyswajalności cynku następuje w wyniku stosowania nawozów fosforowych, związków siarki i wapnia. Dodatkowo występowanie w glebie uwodnionych tlenków manganu i żelaza, alofanów oraz montmorylonitu zmniejsza pobieranie tego metalu przez rośliny (Dmuchowski, 2005).

Stopień pobierania przez rośliny łatwo rozpuszczalnych form cynku zależy także od gatunku rośliny, rodzaju a nawet odmiany. Pobieranie tego metalu warunkuje również odczyn gleby oraz stosunek Ca do Zn w roztworze glebowym. Wg Kabata-Pendias i Pendias (1999) na terenach niezanieczyszczonych, w naziemnych częściach roślin średnia zawartość cynku wynosi od 10 do 70 ppm.

Znacznie więcej cynku zawierają warzywa niż owoce. Znaczne ilości tego metalu oznaczono także w ziarnie zbóż (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Jednym z antropogenicznych źródeł powodujących nadmierną ilość cynku w roślinach jest przemysł. Kumulacja tego metalu w roślinach następuje zarówno w wyniku pobierania metalu z zanieczyszczonej gleby jak również w wyniku bezpośredniej ekspozycji pyłów na roślinach. Pomimo dużej odporności roślin na wysokie stężenia cynku na terenach zanieczyszczonych rośliny mogą wykazywać ograniczony wzrost i kiełkowanie nasion oraz charakteryzować się widocznymi zmianami chlorotycznymi i nekrotycznymi, występującymi na liściach. Jednymi z bardziej wrażliwych (na duże zawartości cynku w glebie) roślin są jęczmień, owies i szpinak. Z kolei rośliny takie jak pszenica, pomidory, kapusta i soja mogą wiązać nadmiar cynku, jeżeli występuje w formach mało ruchliwych (np. Zn – fityny, w wakuolach komórek korzeniowych) (Kabata-Pendias i Pendias, 1999).

4.3. Kadm

Kadm występuje głównie w postaci dwuwartościowej. Ponadto w środowisku tworzy jony kompleksowe np. CdOH^+ , $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$, CdCl oraz CdHCO_3^- i chelaty organiczne. Zawartość kadmu w glebach naturalnych jest warunkowana przede wszystkim jego obecnością w skale macierzystej. W gruntach rolnych głównym źródłem tego metalu są nawozy fosforanowe (Dmuchowski, 2005; Kabata-Pendias i Pendias, 1999).

Geochemiczne właściwości kadmu są podobne do cynku, pomimo, że metal ten charakteryzuje się większą mobilnością. W środowisku alkalicznym kadm wytrąca się w postaci trudno rozpuszczalnych węglanów i fosforanów. W procesie wietrzenia następuje jego uruchamianie, a następnie wiązanie przez substancję organiczną, minerały ilaste i wodorotlenki żelaza. W glebach kwaśnych o pH od 4,5 do 5,5 kadm wykazuje dużą mobilność, która zmniejsza się wraz ze wzrostem pH. Laxen (1985) wykazał, że wraz ze wzrostem alkaliczności gleb spada sorpcja opisywanego metalu, prawdopodobnie na skutek jego wypierania z kompleksu sorpcyjnego przez kationy metali alkalicznych (Ca^{2+} , Mg^{2+}) (Dmuchowski, 2005; Kabata-Pendias i Pendias, 1999).

Rośliny (zarówno system korzeniowy jak i liście) łatwo pobierają kadm z gleby. Odczyn gleb nie ma większego wpływu na proces pobierania kadmu, jednak uważa się, że w kwaśnym odczynie wzrasta jego fitoprzyswajalność. Zwiększenie pobierania kadmu stymuluje również obecność chloru w glebie (powstawanie stabilnych i łatwo rozpuszczalnych kompleksów). Z kolei ograniczenie pobierania może nastąpić poprzez wprowadzanie do gleb wapnia (Spalek, 1991), substancji silnie sorbujących (np. zeolitów), substancji chelatujących oraz siarczkowych. Fitotoksyczne działanie kadmu objawia się występowaniem brunatnych i chlorotycznych plam na blaszkach liściowych, skręceniem liści,

występowaniem zaczerwienionych żyłek oraz zgrubieniem i skróceniem korzeni. Najbardziej wrażliwe na duże zawartości kadmu są rośliny motylkowe. Nadmierna ilość kadmu zaburza prawidłowy przebieg fotosyntezy, przemian związków azotowych oraz transpiracji, ponadto wpływa na zmiany struktury DNA oraz przepuszczalność błon komórkowych. Odporność roślin na fitotoksyczne działanie kadmu polega na tworzeniu fitochelatów (różnego rodzaju związków białkowych), które wiążą kadm, a tym samym ograniczają jego fitotoksyczność (Dmuchowski, 2005; Kabata-Pendias, Pendias 1999).

4.4. Miedź

Miedź występuje powszechnie w glebie najczęściej na +2 stopniu utlenienia. Ponadto może tworzyć jony jednowartościowe oraz kompleksowe m.in. Cu^+ , CuOH^+ , $(\text{CuOH})_3^-$, HCuO_2^- , $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2^{2+}$. Metal ten wykazuje typowe właściwości chalkofilne oraz zdolność do tworzenia dwuwartościowych kationów takich jak: Mg^{2+} , Ca^{2+} i Fe^{2+} w kompleksach sorpcyjnych i minerałach (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

W środowisku kwaśnym, w procesie wietrzenia wszystkie związki miedzi są łatwo rozpuszczalne. W glebach miedź występuje głównie w połączeniach mało mobilnych, związana jest z substancją organiczną lub minerałami ilastymi oraz wytrącona w postaci węglanów, siarczków lub siarczanów. Ze względu na duże znaczenie obiegu miedzi dla rolnictwa i ochrony środowiska mechanizm wiązania jej w glebach stał się powodem szczegółowych badań. W glebach kwaśnych występuje duża ruchliwość kationowych form tego metalu, natomiast w glebach zasadowych przeważają ruchliwe formy anionowe miedzi (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

O ruchliwości i biodostępności miedzi decyduje głównie pojemność sorpcyjna gleb. Miedź w połączeniu z substancją organiczną (w zależności od form występowania) może tworzyć połączenia od bardzo stabilnych do ruchliwych. Biodostępność miedzi związanej z substancją organiczną zależy od ciężaru drobinowego. Kwasy huminowe i torfowa substancja organiczna unieruchamiają miedź, natomiast związki organiczne o niskim ciężarze zwiększają mobilność tego pierwiastka. Dodatkowo w niektórych glebach o bioprzyswajalności tego metalu mogą decydować drobnoustroje. Poza ww. czynnikami na rozpuszczalność, przyswajalność i migrację miedzi ma wpływ odczyn gleby, interakcje z innymi pierwiastkami, obecność wodorotlenków żelaza, manganu i glinu oraz minerałów ilastych (ich rodzaj i ilość) (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Głównym źródłem zanieczyszczenia gleb miedzią jest działalność przemysłu oraz rolnictwo (stosowanie niektórych nawozów mineralnych i organicznych oraz środków ochrony roślin). Największe zanieczyszczenie tym metalem powierzchniowej warstwy gleby występuje w rejonach górniczo-hutniczych. Na ogół w powierzchniowych warstwach gleby miedź występuje w formach mało

ruchliwych i nie ulega przemieszczaniu w głąb profilu glebowego. Jednak w warunkach zmiennego potencjału oksydacyjno-redukcyjnego może przejść w formy mobilne i stanowić zagrożenie dla roślin, mikroorganizmów i pozostałych elementów środowiska (w tym wód gruntowych). Okresowe obniżenie biodostępności miedzi dla roślin uzyskuje się poprzez dodanie substancji organicznej np. w postaci torfu lub mineralnej jak np. wapna czy innych pierwiastków działających w sposób antagonistyczny takich jak np. fosfor, cynk lub żelazo (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Miedź jest niezbędna do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Stanowi składnik wielu enzymów i białek. Bierze udział w procesie oddychania, powstawania DNA i RNA, głównych procesach fotosyntezy, powstawania białek, przemian związków azotowych, transporcie węglowodanów oraz metabolizmie błon komórkowych. Miedź bierze również udział w mechanizmach odpornościowych roślin na choroby (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Rośliny pobierają miedź występującą głównie w postaci kationów Cu^{2+} , jednak intensywność pobierania tego metalu w głównej mierze zależy od form w jakich występuje. Zróżnicowanie zawartości tego metalu w roślinach zależy również od części rośliny, jej odmiany, gatunku i stadium rozwojowego. Dodatkowymi czynnikami wpływającymi na pobór miedzi jest jej stężenie w glebie oraz warunki klimatyczne. Korzenie roślin wyższych zatrzymują znaczne ilości miedzi zarówno przy niedobrze tego metalu jak i jego nadmiarze. Z kolei nadziemne części roślin często charakteryzują się brakiem zawartości tego pierwiastka, ze względu na jego małą ruchliwość w roślinach. Nadmiar miedzi uszkadza DNA oraz wpływa negatywnie na proces fotosyntezy (Maksymiec, 1997). Niedobór miedzi w roślinach objawia się zmianą zabarwienia liści, pojawieniem plam o barwie ciemnozielonej, brunatnej lub żółtej. Niedobór miedzi powoduje również uszkodzenie komórek korzeniowych, więdnienie roślin, spadek ich plonowania, zahamowanie rozwoju części generatywnych (słabe osadzenie ziarna), nieprawidłowy rozwój ziarn pyłku oraz zmniejszenie lignifikacji ścian komórkowych. Szczególnie wrażliwe na niedobór tego pierwiastka są zboża (zwłaszcza owies), lucerna, słonecznik i szpinak (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Prawidłowy rozwój roślin poza właściwym stężeniem miedzi w tkankach roślin warunkuje odpowiedni stosunek tego metalu do innych pierwiastków. Nadmiar miedzi działa antagonistycznie w stosunku do pobierania cynku i żelaza. Dodatkowo nadmierna ilość miedzi w stosunku do żelaza powoduje wtórną chlorozę. Istotne zależności zachodzą również u roślin korzystających z azotu azotanowego, u których nadmierne ilości miedzi powodują objawy niedoboru molibdenu. Inne mniej charakterystyczne interakcje opisywanego metalu o charakterze pośrednim to m.in. Cu-Ag, Cu-Cd, Cu-Cr, Cu-F, Cu-Mn, Cu-Ni oraz Cu-Se. Istotną rolę odgrywa również antagonistyczne oddziaływanie miedzi w stosunku do wapnia i fosforu, które wykorzystywane są do likwidacji toksycznych skutków nadmiernej ilości miedzi w glebach (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Rośliny wykazują dużą tolerancję na ponadnormatywną zawartość miedzi w glebie, jednak te rosnące na gruntach zanieczyszczonych mogą zawierać ją w ilości przekraczającej stężenie toksyczne. Szczególną tolerancją na duże zawartości miedzi wykazuje pleśń (*Penicillium* sp.) oraz krzewy kawy z wieloletnich plantacji (Zabawski, Boratyński, 1987).

W roślinach odpornych na duże stężenia tego metalu w glebie zachodzi wiązanie miedzi z białkami i jej odkładanie w przestrzeniach międzykomórkowych lub zatrzymywanie tego metalu w korzeniach. Dzięki temu miedź jest wyłączona z ogólnego metabolizmu. Dodatkowo miedź może być odkładana przez niższe organizmy (CuS) na powierzchni błon komórkowych (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Szczególne zagrożenie dla roślin stanowią gleby skażone nadmiernym stosowaniem miedzianowych preparatów ochrony roślin, nawożone ściekami komunalnymi oraz poddane oddziaływaniu przemysłu metalurgicznego. Również rośliny rosnące na składowiskach odpadów komunalnych, zwalach górniczych itp., na których nie wykonano właściwego uszczelnienia powierzchniowego, są narażone na nadmierną kumulację tego pierwiastka (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

4.5. Ołów

Ołów w środowisku glebowym występuje jako ołów „pierwotny”, wchodzący w skład skał i minerałów, w trakcie ich powstania oraz ołów „wtórny” tzw. radiogeniczny, który pochodzi z przemian promieniotwórczych uranu i toru. W kwaśnych skałach magmowych oraz utworach ilastych udział tego metalu jest znacznie większy niż w osadach węglanowych oraz w zasadowych skałach magmowych. Ołów wykazuje właściwości silnie chalkofilne, występuje w postaci trwałych związków dwuwartościowych oraz w formie czterowartościowej w postaci bardzo silnych utleniaczy (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Naturalnym źródłem zanieczyszczenia środowiska ołowiem są pożary lasów oraz wybuchy wulkanów. Dużo większe znaczenie ma zanieczyszczenie środowiska tym metalem w wyniku działalności człowieka (m.in. motoryzacja, przemysł, huty, kopalnie, rolnictwo). Określenie naturalnej oraz antropogenicznej ilości ołowiu w glebie jest możliwe poprzez oznaczenie zawartości izotopów tego metalu. Skład izotopowy nietrwałych związków ołowiu w glebie wskazuje na ich zanieczyszczenie ze źródeł antropogenicznych. Zawartość ołowiu w profilu glebowym wyraża jego zawartość w skałach macierzystych, z kolei zawartość w powierzchniowej warstwie gleby jest różna i zależy od wpływu czynników antropogenicznych w tym działalności przemysłowej. Na ogół metal ten jest mało ruchliwy w glebie i występuje w postaci jonów kompleksowych $PbOH^+$ i $Pb(OH)_4^{2-}$. Ołów jest silnie wiązany przez konkrecje Fe i Mn. Ponadto

jest sorbowany przez substancję organiczną, minerały ilaste oraz wodorotlenki Fe i Al (Teutsch, Erel, Halicz, Banin, 2001).

W glebach kwaśnych ołów występuje głównie w połączeniu z materią organiczną. W wyniku tego jego mobilność może być różna, ruchliwe formy to przede wszystkim kationy Pb^{2+} , $PbHCO_3^+$ oraz kompleksy organiczne. Z kolei w glebach alkalicznych ołów występuje głównie w postaci $PbOH^+$ i $Pb(CO_3)_2^{2-}$. Rozpuszczalność ołowiu zależy m.in. od odczynu oraz składu mechanicznego gleby i tak np. w glebach lekkich o odczynie kwaśnym rozpuszczalność tego metalu jest znacznie większa niż w glebie gliniastej lekko kwaśnej. Największe zagrożenie dla środowiska stanowi zanieczyszczenie ołowiem lekkich gleb kwaśnych, jednak wieloletnia kumulacja tego metalu powoduje również degradację odpornych na zanieczyszczenia gleb ciężkich (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Nieznaczne zmniejszenie występowania mobilnych form ołowiu można uzyskać poprzez wprowadzenie do gleby fosforu. Wprowadzenie tego niemetalu powoduje wzrost udziału form trudnodostępnych dla ekosystemu. Prowadzone liczne badania dotyczące zawartości ołowiu w różnego rodzaju glebach wskazują na stały wzrost zawartości tego metalu (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Na zanieczyszczenie roślin ołowiem najbardziej narażone są nadziemne części roślin. Z gleby ołów pobierany jest w znacznie mniejszych ilościach, ze względu na istnienie korzeniowej bariery ograniczającej przyswajalność tego metalu. Szkodliwe oddziaływanie ołowiu na rośliny powoduje zaburzenia prawidłowego przebiegu procesu fotosyntezy, podziału komórek oraz zaburzenia w gospodarce wodnej rośliny, co może się objawiać ciemnozielonym zabarwieniem i więdnieniem liści, a także skróceniem korzeni. Wiele roślin wykształciło mechanizm tolerancji na wysokie zawartości tego pierwiastka w glebie, m.in. poprzez zmiany właściwości błony komórkowej, która poprzez wydzielanie pektyn zwiększa zdolności sorpcyjne wobec omawianego metalu. Ponadto rośliny wyższe zatrzymują ołów w komórkach endodermy, wyłączając go w ten sposób z metabolizmu. Procesy unieruchamiania ołowiu w roślinach zachodzą również na błonach komórkowych korzeni, łodyg i liści, poprzez jego wytrącanie w postaci orto- i pirofosforanów, a także innych form krystalicznych. Poza tym ołów może również być transportowany do komórek roślin i odkładany w różnych częściach, powodując przez to zakłócenia m.in. w poborze wody poprzez uszkodzenie plazmalemy (Woźny, 1998).

Korzenie roślin pobierają ołów w procesie biernym, proporcjonalnie do jego stężenia w glebie. Wraz ze wzrostem ilości tego pierwiastka w glebie wzrasta również jego zawartość w roślinach. Zmniejszenie pobierania tego pierwiastka przez rośliny następuje wraz ze wzrostem odczynu gleby oraz spadkiem temperatury otoczenia. Dodatkowo fosfor, wapń i siarka ograniczają mobilność ołowiu. W połączeniu z ww. pierwiastkami powodują wytrącanie się ołowiu w postaci związków słabo rozpuszczalnych zarówno w strefie korzeniowej jak i pozostałych tkankach roślin (Woźny, 1998).

Duże znaczenie przy ocenie zawartości ołowiu w roślinach z terenów przemysłowych mają badania wykonane przez Dalenbergb i van Driel (1990), którzy ustalili, że od 73 do 95% całkowitej zawartości ołowiu w roślinach liściastych, ziarnie i słomie pszenicy oraz korzeniu marchwi jest pochodzenia atmosferycznego. Autorzy w swojej pracy stwierdzili, że opadający z pyłem hutniczym ołów jest proporcjonalnie przemieszczany z liści do korzeni traw. Rośliny z terenów zanieczyszczonych (w szczególności niektóre drzewa i krzewy oraz rośliny zielne) wykazują tolerancję na nadmiar ołowiu. Wg McGrath (1998) największą tolerancję wobec podwyższonych zawartości ołowiu w glebie wykazuje gorczyca, kukurydza i tobołki polne. Słabe działanie barier biologicznych wobec ołowiu może powodować jego nagromadzenie w roślinach (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

4.6. Nikiel

Nikiel w przyrodzie występuje od +1 do +4 stopnia utlenienia. W glebach kwaśnych i alkalicznych dominuje forma Ni^{2+} i NiHCO_3^+ . Metal ten wykazuje właściwości syderofilne i oksyfilne. W skałach magmowych nikiel w największych ilościach występuje w skałach ultrazasadowych (1400–2000 ppm) i zasadowych (130–160 ppm). Znacznie niższe ilości tego metalu występują w skałach kwaśnych (np. granity 5–15 ppm). W utworach ilastych zawartość tego metalu kształtuje się na poziomie od 5 do 90 ppm (największe ilości występują w skałach ilastych, mniejsze w piaskowcach a najmniejsze w skałach węglanowych) (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Nikiel w procesie wietrzenia ulega uruchomieniu (jako Ni^{2+}). Może migrować na dalekie odległości lub być wiązany przez wodorotlenki Fe i Mn. Zawartość niklu w glebie warunkuje jego zawartość w skale macierzystej oraz skład granulometryczny. Najmniejsza zawartość tego metalu występuje w glebach lekkich, piaskowych (5 ppm). Ponad dwa razy więcej niklu występuje w glebach średnich, gliniastych lekkich (11 ppm), a największa w glebach ciężkich, gliniastych (22 ppm). Podwyższona naturalna zawartość tego metalu występuje w glebach wytworzonych z serpentynitów, niektórych glebach organicznych, glebach wytworzonych z zasadowych skał magmowych oraz glebach wulkanicznych (Dmuchowski, 2005).

W glebach nikiel występuje głównie w połączeniu z substancją organiczną, w postaci mobilnych chelatów. Jego rozpuszczalność wzrasta wraz z kwasowością gleb, jednak ze względu na skłonność do połączeń z substancją organiczną w glebach obojętnych i alkalicznych może występować w formach mobilnych. W glebach mineralnych metal ten występuje w formach łatwo rozpuszczalnych lub jest sorbowany przez wodorotlenki Fe i Mn (wraz ze spadkiem kwasowości gleb sorpcja wzrasta) (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Rośliny pobierają nikiel proporcjonalnie do jego zawartości w glebie, do momentu osiągnięcia progowej ilości tego metalu w tkankach roślinnych. W ro-

ślinach metal ten jest bardzo ruchliwy i w przeciwieństwie do innych metali jest łatwo przemieszczany do nadziemnych części roślin (głównie nasion i ziarna). W roślinach najczęściej występuje w formie chelatów z kwasami organicznymi oraz aminokwasami (Dmuchowski, 2005).

Rośliny z terenów zanieczyszczonych zawierają znacznie większe ilości tego metalu, tj. największe ilości niklu występują w roślinach rosnących na glebach w sąsiedztwie zakładów hutniczych (np. sałata 84 ppm, skrzyp 140 ppm), znaczne ilości tego metalu (23 ppm), oznaczono w liściach szpinaku rosnącego na glebach w sąsiedztwie zakładów petrochemicznych w Płocku (Nowakowski, Indeka, 1990 w: Kabata-Pendias, Pendias, 1999), w strefie emisji zakładów hutniczych metali kolorowych w Rosji w liściach brzozy oznaczono 177 ppm niklu, w jednorocznych igłach sosny 157 ppm, a w świeżej ściółce drzew iglastych i liściastych aż 1985 ppm (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Nadmierna ilość niklu w roślinach może powodować zaburzenia metabolizmu oraz niektórych procesów fizjologicznych (np. fotosyntezy, transpiracji, wiązania wolnego azotu). Ponadto nadmiar niklu może powodować chlorozę oraz hamować prawidłowy wzrost korzeni (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Stopień szkodliwości niklu dla roślin zależy od odczynu gleby, tolerancji roślin oraz formy występowania metalu. Z roślin uprawnych największą odpornością na duże zawartości tego metalu odznaczają się rośliny motylkowe i krzyżowe, z kolei najbardziej wrażliwe są zboża, głównie owies. Wykształcony przez rośliny mechanizm tolerancji na nadmierne ilości pobranego z gleby niklu polega na zatrzymywaniu tego metalu w błonach komórkowych roślin lub wiązaniu go przez białka w komórkach. Toksyczność niklu dla roślin zależy również od zawartości innych metali np. przy niedoborze żelaza nawet małe ilości niklu mogą być szkodliwe dla roślin. Ograniczenie szkodliwego działania niklu na rośliny następuje poprzez dostarczenie roślinom podstawowych składników pokarmowych m.in. wapnia i magnezu (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

4.7. Mangan

W warunkach naturalnych mangan występuje na +2, +3 lub +4 stopniu utlenienia. W krzemianach i tlenkach pierwiastek ten głównie występuje w postaci dwuwartościowego kationu (Mn^{2+}), który łatwo podstawia inne metale, szczególnie magnez (Mg^{2+}) i żelazo (Fe^{2+}). Proces wietrzenia minerałów własnych manganu zależy od odczynu oraz warunków oksydacyjno-redukcyjnych (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Występowanie manganu w glebach warunkuje przede wszystkim jego obecność w skale macierzystej. Dodatkowo na obecność manganu w glebie mają wpływ procesy glebotwórcze, decydujące o jego profilowym rozmieszczeniu, ukształtowanie terenu, rodzaj szaty roślinnej oraz warunki klimatyczne. Gleby piaszczyste zawierają mniej manganu od gleb gliniastych. Również gleby mine-

ralne są uboższe w ten pierwiastek w porównaniu do gleb organicznych. Zarówno w glebach kwaśnych, jak i alkalicznych mangan występuje w formie Mn^{2+} . Może również tworzyć własne minerały tlenkowe i wodorotlenowe, wyłączając w ten sposób część swojego udziału w procesach glebowych (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Mangan stanowi główny pierwiastek decydujący o zachodzących w glebach reakcjach redox (Bartlett, 1986). Ma również wpływ na zachowanie się innych metali śladowych (poprzez tworzenie konkrecji Mn-Fe dochodzi do ich silnego wiązania, w wyniku czego może dochodzić do ich niedoboru w roślinach). Ponadto obecność aktywnych form Mn w glebie, unieruchamia miedź i nikiel. Na właściwości i przeobrażenia manganu znaczący wpływ ma: udział substancji organicznej, wodorotlenków Fe-Al, węglanów oraz minerałów ilastych. Wszystkie te związki charakteryzują się dużą pojemnością sorpcyjną i wiążą odwracalnie mangan tak na powierzchni jak i wewnątrz swych struktur. W glebach organicznych mangan występuje w formie mobilnej, co wynika ze stosunkowo niskiego wiązania opisywanego metalu przez materię organiczną (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Z punktu widzenia zanieczyszczenia gleb manganem warto podkreślić, że ważne są formy jego występowania, a w następnej kolejności jego ilość.

Zapotrzebowanie roślin na mangan jest istotne, ze względu na to, że pełni on wiele funkcji metabolicznych, bierze udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych, stymuluje działanie oksydaz oraz może podstawiać magnez w innych enzymach. Metal ten bierze udział w procesie fotosyntezy i dekarboksylacji, a także w procesie wiązania wolnego azotu (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Przyswajalność manganu przez rośliny warunkuje wiele czynników, jednak jednym z najważniejszych jest odczyn gleby. Wraz ze spadkiem odczynu gleb, zmniejsza się rozpuszczalność manganu w różnych roztworach. Również w glebach o $pH=8$, mangan jest uruchamiany w postaci dostępnych dla roślin form anionowych. Z gleb wapiennych i zwapnowanych rośliny pobierają małe ilości tego metalu, dlatego ważne jest utrzymywanie właściwego poziomu kwasowości gleb uprawnych, w celu zapobieżenia niedoboru manganu w roślinach. Mangan w roślinach występuje głównie w formie Mn^{2+} , transport w roślinach przebiega łatwo, jednak w połączeniu ze związkami organicznymi następuje jego wyłączenie z obiegu. Rozmieszczenie manganu w roślinach (korzeń–łodyga–liście–kwiat–owoc) zmienia się w różnych okresach wegetacyjnych. Koncentracja manganu w chloroplastach, powoduje, że nadziemne części zielone zawierają największą ilość tego pierwiastka. Fitotoksyczne działanie manganu zaobserwowano głównie na glebach kwaśnych ($pH<5$) oraz alkalicznych o przewadze warunków redukcyjnych. Toksyczne działanie manganu na rośliny objawia się zaburzeniem ich rozwoju (na skutek zaburzenia hormonów wzrostu) oraz zmianami chlorotycznymi i nekrotycznymi. Również niedobór manganu powoduje negatywne skutki dla roślin w postaci pojawiania się nekrotycznych plam na liściach, chlorozy międzyżyłkowej, utracie turgoru, a także brunatnieniu

korzeni. Niedobór manganu występuje głównie w glebach o odczynie obojętnym, glebach organicznych i mineralnych o dużej zawartości próchnicy oraz w glebach węglanowych. Najbardziej wrażliwe zarówno na nadmiar oraz niedobór manganu są rośliny motylkowate i zboża (zaburzenia w asymilacji azotu przez bakterie *Rhizobium*) (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

4.8. Rtęć

Rtęć charakteryzuje się możliwością występowania zarówno w stanie ciekłym jak i gazowym. W przyrodzie może występować w postaci łatwo lotnej (Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), łatwo rozpuszczalnej w wodzie (np. Hg^{2+} , HgHO_3^- , HgCl_2) lub tworzyć trudno rozpuszczalne kompleksy organiczne (CH_3Hg^+). Na formy występowania ww. związków w glebach wpływają warunki oksydacyjno-redukcyjne. W glebach o przewadze warunków redukcyjnych rtęć występuje głównie w połączeniu z siarką, w glebach o warunkach utleniających występuje jako Hg^{2+} lub Hg_2^{2+} , natomiast w warunkach przejściowych najczęściej występują alkilowe związki rtęci (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

W większości środowisk przyrodniczych rtęć w połączeniu z metylem stanowi formę stabilną (CH_3Hg^+ – metyl rtęci), z tego względu ważną rolę odgrywają procesy metylacji i demetylacji, decydujące o obiegu opisywanego metalu w środowisku (Niesler, Nadziakiewicz, 2015). Proces metylacji rtęci w glebie powoduje biodostępność wszystkich form tego pierwiastka dla roślin. Stopień zanieczyszczenia gleb rtęcią jest na ogół niewielki ze względu na jej łatwe wyparowywanie po redukcji do formy metalicznej oraz wylugowywanie (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Metal ten wykazuje silną aktywność chemiczną i biologiczną, a jego biogeochemiczny obieg zależy zarówno od stężenia jak i formy występowania. Rtęć wykazuje dużą aktywność biochemiczną i geochemiczną, co stanowi istotne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego. Dodatkowe zagrożenie stanowi jej łatwa lotność w formie pierwiastkowej, powinowactwo do substancji organicznych (ługowanie rtęci jest ograniczone m.in. ze względu na jej wiązanie przez sulfhydrylowe grupy substancji organicznej) oraz związków z siarką. W skałach metal ten jest silnie rozproszony, a jego największe nagromadzenie występuje w utworach charakteryzujących się zwiększonymi właściwościami sorpcyjnymi np. w glebach gliniastych, torfowych, łupkach bitumicznych i węglanowych. Pomimo dużej lotności opisywanego metalu, jest on łatwo sorbowany przez substancję organiczną i minerały ilaste, w wyniku czego ulega nagromadzeniu w wierzchniej warstwie gleby, a jego migracja z gleb jest znacznie ograniczona. Sorpcja rtęci wzrasta w glebach kwaśnych, największe jej wiązanie zachodzi przy pH od 3 do 5 (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

W glebach kwaśnych rtęć zatrzymywana jest przez substancję organiczną. Natomiast w glebach alkalicznych substancja organiczna zmniejsza ilość wiąza-

nego metalu. Naturalna zawartość opisywanego metalu w glebie jest szacowana na ok. 0,05–0,3 ppm. Największe jej ilości występują w glebach organicznych w Kanadzie (0,4 ppm) oraz w glebach wulkanicznych (średnia zawartość w glebach we Włoszech – Etna 0,08 ppm). W różnych glebach Polski średnia zawartość rtęci wynosi 0,06 ppm. W glebach zanieczyszczonych zawartość rtęci zwykle kilkukrotnie przekracza naturalne średnie stężenie, które dla gleb ustalono na poziomie 0,1 ppm (Kabata-Pendias, Pendias 1999).

Rtęć w roślinach nie pełni ważnych funkcji metabolicznych, jest łatwo pobierana przez rośliny jednak nie podlega dużej jej koncentracji. Rośliny pobierają ją z gleby lub bezpośrednio z powietrza. Pobieranie, tak jak w przypadku innych metali, zależy zarówno od ilości jak i formy występowania. Nabrzyski i Gajewska (1982) w swoich badaniach wykazali, że w suchej masie warzyw znajdowało się 3 razy więcej opisywanego metalu niż w glebie. W roślinach pomimo wiązania przez sulfhydrylowe grupy białek metal ten jest łatwo transportowany w tkankach roślin. Rtęć wykazuje toksyczne oddziaływanie na rośliny, największe zagrożenie stanowią pary rtęci. Szkodliwe jej oddziaływanie na rośliny objawia się skróceniem i deformacją kielków roślinnych i korzeni, brunatnieniem brzegów blaszek liściowych oraz pojawianiem się plam chlorotycznych. Najbardziej wrażliwymi roślinami na nadmiar tego metalu są kukurydza i burak cukrowy. Z kolei tolerancję na duże jej zawartości wykazuje większość mikroorganizmów oraz grzyby. Szczególną uwagę zwraca się na zawartość tego pierwiastka w roślinach konsumpcyjnych, występującego w formie organicznej. Średnia zawartość rtęci w zbożach wszystkich krajów kształtuje się w zakresie od 3 do 20 ppb, natomiast w warzywach i owocach od 5 do 30 ppb. Największe ilości rtęci występują w grzybach, które tak jak mech i porosty stanowią czułe bioindykatory zanieczyszczenia środowiska tym metalem (Kabata-Pendias, Pendias, 1999).

5. Charakterystyka zanieczyszczeń organicznych – WWA i BTX

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) występują w przyrodzie w postaci trwałych zanieczyszczeń organicznych o zbliżonych właściwościach fizyczno-chemicznych. Związki te zbudowane są z węgla i wodoru i zawierają w cząsteczce od 2 do 13 pierścieni aromatycznych. W połączeniach trój- i więcej pierścieniowych mogą tworzyć liniowe lub klastrowe układy przestrzenne (Kuna, 2010).

Charakteryzują się dużym powinowactwem do powierzchni ciał stałych, niską prężnością par, wysoką temperaturą topnienia, wrażliwością na zmiany odczynu pH środowiska i temperatury otoczenia, w którym się znajdują oraz oddziaływania promieniowania UV. Związki te są wrażliwe na obecność substancji utleniających (np. tlenu i ozonu), pestycydów i substancji powierzchniowo czynnych (Smreczak, 1998).

Część z WWA wykazuje właściwości silnie toksyczne, mutagenne i rakotwórcze. Związki te mogą ulegać przemianom chemicznym tworząc heterocykliczne związki aromatyczne.

Powstają jako produkty uboczne niecałkowitego spalania substancji organicznych. Pierwsze związki z tej grupy charakteryzowały się specyficznym aromatem i zostały wydrebnione z olejków żywicznych. Naturalnym źródłem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w środowisku są pożary lasów, działalność wulkaniczna oraz naturalne procesy geologiczne związane z tworzeniem się paliw kopalnych i minerałów. Antropogenicznym źródłem WWA jest emisja z zakładów przemysłowych, w tym koksowniczych, chemicznych, energetyki, transportu drogowego oraz spalania odpadów. Szacuje się, że naturalna zawartość WWA jest niewielka w porównaniu do liczby tych związków pochodzenia antropogenicznego. Wg Coates, Anderson, Lovely (1996) 90% całkowitej ilości WWA w środowisku pochodzi ze spalania substancji pochodzenia antropogenicznego.

Analiza WWA w różnych elementach środowiska wykazała, że największe ilości tych związków kumulują się w glebie (89,3% całkowitej zawartości), znacznie mniejsze są skumulowane w osadach dennych (zaledwie 9,9%) a najmniejsze w powietrzu i wodach (odpowiednio 0,5% i 0,3%). Związki te w glebie wykazują niewielki stopień mobilności, są odporne na degradację a tym samym charakteryzują się dużą trwałością (wyjątek stanowi naftalen i antracen, które odznaczają się najwyższą rozpuszczalnością (wśród związków WWA) w wodzie i są bardziej podatne na biodegradację) (Kuna, 2010; Smreczak, 1998).

Zanieczyszczenia te mogą przemieszczać się do wód powierzchniowych i podziemnych oraz gromadzić w roślinach, przez co może dochodzić do ich włączenia do łańcucha żywieniowego człowieka. Rozpuszczalność WWA w wodzie jest mała i zmniejsza się wraz ze wzrostem ilości pierścieni w cząsteczce. Zwiększenie rozpuszczalności WWA w wodzie może nastąpić poprzez dodanie substancji powierzchniowo czynnych. Zanieczyszczenie roślin związkami WWA następuje w wyniku ich sorpcji na korzeniach i bulwach oraz na skutek osadzania się pyłu glebowego lub atmosferycznego na nadziemnych częściach roślin (w szczególności liściach i owocach) (Smreczak, 1998).

Ponadnormatywna zawartość WWA w glebach może negatywnie wpływać na organizmy glebowe, a przez to prowadzić do zmian w bioróżnorodności.

Związki organiczne takie jak benzen, toluen, etylobenzen, orto-, para- i m-ksyleny (BTEX) w warunkach naturalnych stanowią bezbarwne ciecze o charakterystycznym słodkim zapachu, wykazują właściwości toksyczne, kancerogenne (głównie benzen i etylobenzen) i mutagenne, a także niektóre z nich biorą udział w tworzeniu ozonu troposferycznego oraz szkodliwych aerozoli organicznych. BTEX łatwo przenikają do środowiska stanowią zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi, organizmów roślinożernych i glebowych, a także roślin. Źródłem zanieczyszczenia środowiska opisywanymi substancjami są stosowane paliwa i produkty pochodne (m.in. benzyna, paliwo lotnicze, olej napędowy i ni-

skowrzący, zużyte oleje silnikowe) oraz ich zastosowanie w przemyśle w produkcji tworzyw sztucznych, insektycydów, klejów, żywic, kauczuków, smarów, lakierów, farb, barwników i rozpuszczalników.

Zanieczyszczenie gleby BTEX wywołuje zaburzenie gospodarki wodno-elektrolitowej, zachwianie bilansu jonowego oraz zmiany składu gatunkowego bytujących w nich bakterii. Gleby zanieczyszczone tego typu substancjami (BTEX) zawierają znacznie więcej węgla organicznego niż azotu, co powoduje, że żyjące w nich bakterie i grzyby rozwijając się na węglowodorowej pożywce zużywają cały dostępny azot, tlen i fosfor. Panujące warunki beztlenowe wspomagają uwalnianie siarkowodoru oraz zachodzenie procesu denitryfikacji, który z kolei powoduje zubożenie gleby w azot mineralny i jednocześnie zmniejszenie w glebie zawartości azotanów. W wyżej opisanych warunkach giną organizmy próchnicotwórcze, saprofity oraz mikroorganizmy (zmienia się skład gatunkowy bakterii glebowych), czego skutkiem jest m.in. zachwianie bilansu jonowego gleby (Pietraszek, Rakowska, 2012).

Część II

6. Badania własne

6.1. Charakterystyka obszaru badań

Obszar badawczy I¹ stanowiły tereny przyległe do Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. położonej we wschodniej części miasta Dąbrowa Górnicza, w dzielnicy Strzemieszyce Małe, w jednym z trzech mezoregionów Wyżyny Śląskiej, tj. Górnośląskiego Obszaru Przemysłowego. Obszar Dąbrowy Górniczej podzielono na trzy jednostki krajobrazowe i funkcjonalne:

- A Zurbanizowana jednostka zachodnia – właściwe miasto – A1 oraz Ząbkowice, o funkcjach mieszkaniowo-usługowo-produkcyjnych – A2,
- B Centralna jednostka przemysłowa o znaczeniu ponadregionalnym z kompleksem Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Dąbrowie Górniczej (dawna Huta Katowice) i Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o.,
- C Jednostka północna, z północno-wschodnią i zachodnią częścią obszaru, o zachowanych, często wyjątkowych już walorach krajobrazu, korzystna dla rozwoju funkcji turystycznych i wypoczynkowych w skali ponadlokalnej, miejscowo także dla nieintensywnej zabudowy mieszkaniowej. Jednostka ta dzieli się następująco :

C₁ – „Pojezierze”

C₂ – Garb Ząbkowicki – część północna

C₃ – Garb Ząbkowicki – część południowa

C₄ – Park Krajobrazowy „Orlich Gniazd” z obszarem chronionego krajobrazu spełniającym funkcję otuliny Parku.

Poddany badaniom obszar I jest zlokalizowany w centralnej jednostce przemysłowej o znaczeniu ponadregionalnym (obszar B) w otoczeniu innych

¹ źródło: <http://www.bip.dabrowa-gornicza.pl/BIP.aspx?Sel=5964&ident=30580> (Zmiana II edycji „Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego miasta Dąbrowy Górniczej”).

terenów przemysłowych oraz składowisk odpadów, wraz z zielenią o funkcjach izolacyjnych.

W strukturze przestrzennej miasta Dąbrowa Górnicza dominują użytki rolne (42,13% powierzchni miasta), spośród których największą powierzchnię zajmują grunty orne (24,8%). Grunty leśne i lasy zajmują 25,3%, tereny zabudowane i zurbanizowane – 25,4%, tereny nieużytków – 3,77% (713 ha), tereny wód – 16,1%, natomiast tereny pozostałe zaledwie 1,79%. Na terenie miasta Dąbrowa Górnicza dominują gleby IV, V, VI klasy oraz tzw. gleby pozaklasowe. Gleby III klasy stanowią zaledwie 1,29%. Na opisywanym obszarze stwierdzono brak gleb zaliczanych do I i II klasy bonitacyjnej.

Podłożem geologicznym gleb Dąbrowy Górniczej są dolomity kruszconośne, triasowe wapienie muszlowe oraz osady plejstoceny – gliny i piaski polodowcowe, występujące w dolinach. W najniższych terasach rzek i potoków występują mady, natomiast w dolinach o słabo przepuszczalnym podłożu występują gleby bagienne (torfy niskie, utwory murszowo-torfowe i mułowo-błotne). W północnej części miasta, na pagórach i płaskowyżach zbudowanych z wapieni muszlowych i dolomitów występują rędziny węglanowe brunatne i rędziny mieszane. Z kolei we wschodniej części miasta Dąbrowa Górnicza występują gleby bielcowe związane z bezwapiennym podłożem piaszczystym. Gleby te są porośnięte borami sosnowymi. Na Pustyni Błędowskiej występują gleby inicjalne.

Na podstawie danych zawartych w Centralnej Bazie Danych Geologicznych określono, że na obszarze wybranym do badań występują wapienie, dolomity, margle, wapienie oolitowe, iłowce, lokalnie mułowce, anhydryty i gipsy.

Na opisywanym obszarze dominują wiatry z sektora zachodniego (NW<W<SW). Średnia roczna temperatura powietrza wynosi 8°C. Wg Ziernicka-Wojtaszek, Zawora (2008) teren leży na obszarze regionu umiarkowanie ciepłego o optymalnym uwilgotnieniu². Czas zalegania pokrywy śnieżnej waha się od 60–90 dni, a długość okresu wegetacyjnego wynosi 200–210 dni. Północna część Dąbrowy Górniczej leży w dorzeczu Czarnej Przemszy, natomiast południowa w dorzeczu Białej Przemszy. Południowo-zachodnim odcinkiem granicy miasta Dąbrowa Górnicza (przez dawną Hutę Katowice i Łosień) przebiega dział wodny III rzędu, który oddziela dorzecze Czarnej Przemszy od dorzecza jej dopływu – Białej Przemszy. Dopływy Czarnej Przemszy to: Trzebyczka i Pogoria z Białą Ławą (najczęściej suchą), a Białej Przemszy – Centuria, Potok Błędowski, Biała i Bobrek z Rakówką i potokiem Jamki. Wszystkie rzeki i ciek, z wyjątkiem Białej Przemszy z Centurią, Potokiem Błędowskim i Białą oraz górnego odcinka Trzebyczki, są uregulowane, a koryta częściowo

² źródło: Weryfikacja rolniczo-klimatycznych regionalizacji Polski w świetle współczesnych zmian klimatu, Agnieszka Ziernicka-Wojtaszek, 2013, https://www.researchgate.net/profile/Agnieszka_Ziernicka-Wojtaszek

wybetonowane (Przemsza, Pogoria, odcinek przełożonej Trzebyczki, które są też obwałowane).

W zachodniej części miasta sieć hydrograficzna jest całkowicie przekształcona. Na północnych, północno-zachodnich i wschodnich obrzeżach miasta, pomimo wysokiego stopnia przekształceń i degradacji środowiska występuje duże zróżnicowanie zasobów przyrody żywej.

Koksownia Przyjaźń Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej, kojarzona jest z emisją zanieczyszczeń różnego rodzaju substancjami niebezpiecznymi zawartymi m.in. w gazach (wielkopieczowym i konwertowym) oraz podchlorynem sodu i dlatego została zaliczona do Zakładów o Dużym Ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej (ZDR). Obszar Koksowni jest ogrodzony, w celu uniemożliwienia wejścia na teren osobom nieuprawnionym oraz kontrolowany przez ochronę ppoż. W pobliżu zakładu brak zabudowy mieszkaniowej, najbliższe położone budynki znajdują się ok. 500 m od Koksowni. Teren w bezpośrednim sąsiedztwie od północy, wschodu i zachodu jest zalesiony.

Obszar badawczy II³ stanowiły tereny przyległe do Koksowni Arcelor-Mittal Poland S.A Oddział w Zdziechowicach, która podobnie jak Koksownia Przyjaźń, tj. ze względu na posiadanie różnego rodzaju substancji niebezpiecznych, została zaliczona także do Zakładów o Dużym Ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej (ZDR). Obszar jest ogrodzony, w celu uniemożliwienia wejścia na teren zakładu osobą nieuprawnioną oraz kontrolowany przez ochronę ppoż. W pobliżu zakładu w odległości ok. 300m występuje zabudowa mieszkaniowa.

W ujęciu geograficznym Gmina Zdziechowice położona jest na obszarze makroregionu Niziny Śląskiej, w obrębie mezoregionu Kotliny Raciborskiej oraz makroregionu Wyżyny Śląskiej, w obrębie mezoregionu Chełmu.

Gmina Zdziechowice ma wielofunkcyjny charakter. Dominantę przestrzenną i funkcjonalną sektora przemysłowego w gminie stanowi Zakład Koksowniczy „Zdziechowice”. Gmina położona jest w południowo-wschodniej części województwa opolskiego w strefie granicznej trzeciorzędowego zapadliska przedkarpackiego (tzw. rów tektoniczny Kędzierzyna) i zrębu Góry Św. Anny. Najstarsze utwory geologiczne gminy Zdziechowice występują w rejonie wsi Oleszka i Jasiona i wykształcone są w postaci środkowotriasowych osadów wapiennych (wapień muszlowy) i marglistych tzw. warstw golińskich, warstw górażdżańskich, warstw terebratulowych i karchowickich, podścielonych osadami pstrygo piaskowca w postaci iłowców i piaskowców wiśniowych, wapieni i dolomitów, margli, gipsów i anhydrytu oraz dolnokarbońskich szarogłazów i łupków szarogłazowych, silnie pofałdowanego i zaburzonego. Osady młodsze wieku kredowego występują w strefie wierzchołkowej Góry Św. Anny i wykształciły się w postaci piaskowców, margli, margli

³ źródło: http://bip.zdziechowice.pl/download/attachment/38621/kierunki_uchwalony.pdf (Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Gminy Zdziechowice).

ilastych i wapieni. Osady najmłodsze wieku czwartorzędowego wykształcone zostały jako niejednorodne warstwy poprzecinane licznymi wychodniami skalnymi starszego podłoża w postaci osadów glacialnych, fluwioglacialnych i fluwialnych oraz pokryw lessowych zlodowacenia środkowo i północnopolskiego. W obrębie doliny rzeki Odry występują osady młodsze holoceny, natomiast w rejonie Jasiony, Krępiny i Rozwady występują pozostałości pagórków kremowych. Ponadto południowa i północna część gminy urozmaicona jest fragmentami ciągów ozowych.

W strukturze przestrzennej gminy Zdzeszowice dominują użytki rolne (ponad 56% powierzchni gminy), spośród których największą powierzchnię zajmują grunty orne (ponad 81%) oraz łąki (ok. 15%). Grunty leśne i lasy zajmują nieco ponad 14%, a pozostałe 30% to nieużytki i pozostałe grunty.

Na terenie gminy dominują gleby brunatne i mady rzeczne, które łącznie stanowią ok. 80% użytków rolnych. Najbardziej urodzajne gleby – mady średnie i ciężkie zasobne w składniki mineralne położone są w dolinie Odry. Pozostałe to gleby zbudowane z piasków luźnych, słabo gliniastych i żwirów. Gleby te są mało zasobne w związki fosforowe i potasowe i należą do gleb lekkich kwaśnych, słabo próchnicznych.

Gmina Zdzeszowice posiada średnio dobre warunki do produkcji rolnej. Wyliczony przez IUNG w Puławach wskaźnik waloryzacji rolniczej przestrzeni produkcyjnej dla gminy Zdzeszowice wynosi 64,9 i jest niższy od wskaźnika wyliczonego dla województwa opolskiego (83,2) oraz dla całego kraju (66,6). Pod względem przydatności rolniczej grunty zaliczane są do kompleksów żytnich (ok. 50% powierzchni gruntów) oraz pszennych i zbożowo-pastewnych (po ok. 25%). Pod względem mechanicznym gleby gminy Zdzeszowice zaliczane są kategorii gleb lekkich i bardzo lekkich (ok. 75%). Gleby ciężkie stanowią zaledwie 3% ogółu powierzchni. Pod względem bonitacyjnym dominują grunty słabe i bardzo słabe zaliczane do V i VI klasy bonitacyjnej (ponad 53%) oraz gleby średnie zaliczane do IV klasy bonitacyjnej (ponad 29%). Na opisywanym obszarze stwierdzono brak gleb zaliczanych do I klasy bonitacyjnej oraz bardzo mały udział gleb zaliczanych do II klasy bonitacyjnej – zaledwie 0,53% dla gruntów ornych, nieco ponad 1,32% dla łąk oraz 1,41% dla pastwisk.

Sieć hydrograficzną Gminy Zdzeszowice tworzy rzeka Odra, przepływająca z południowego – wschodu na północny – zachód oraz potoki Anka, Padół i Cegielnia. W granicach administracyjnych gminy na rzece Odra znajduje się ujęcie wody powierzchniowej dla Zakładów Koksowniczych w punkcie wejściowym kanału Anka.

Obszar gminy Zdzeszowice znajduje się w regionie klimatycznym śląsko – wielkopolskim, należącym do najcieplejszych w Polsce. Klimat ma charakter przejściowy, kontynentalno – morski. Na opisywanym obszarze dominują wiatry z sektora zachodniego (NW<W<SW). Średnia roczna prędkość wiatru wynosi 2,5–3 m/s. Wg E. Romera gmina Zdzeszowice położona jest na po-

graniczu dwóch regionów klimatycznych. Północna część gminy leży na obszarze klimatu wyżyn środkowych, a pozostała klimatu podgórskich nizin i kotlin. Średnia roczna temperatura wynosi 8°C. Opisany obszar charakteryzuje się najdłuższym okresem gospodarczym i wegetacyjnym w Polsce. Występuje tu również największa w kraju częstość opadów. Opady atmosferyczne wynoszą ok. 680 mm, z czego aż 440 mm przypada na półrocze ciepłe, a 240 mm na półrocze chłodne. Czas zalegania pokrywy śnieżnej wynosi ok. 65 dni, a długość okresu wegetacyjnego 200–220 dni.

6.2. Materiały i metodyka

Badaniami zostały objęte gleby oraz rośliny rosnące wokół wcześniej omówionych Koksowni zlokalizowanych w granicach administracyjnych dwóch miast: Dąbrowy Górniczej (woj. śląskie) oraz Zdzeszowice (woj. opolskie). W czasie prowadzenia badań oba zakłady prowadziły produkcję.

6.2.1. Wyznaczenie punktów pomiarowo-kontrolnych

Pierwszym etapem prac było wytypowanie punktów pomiarowo-kontrolnych, reprezentatywnych dla spełnienia celu badań, a znajdujących się w obszarze oddziaływania Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej oraz Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach. W trakcie planowania badań napotkano na trudności związane z poborem próbek bezpośrednio na terenie zakładów. Również w trakcie rozpoznania terenu oraz poboru próbek, ze względu na występującą zabudowę mieszkaniową, drogi, tory kolejowe itp. pobór ich był utrudniony, a w niektórych przypadkach niemożliwy.

Szczegółowe dane dotyczące lokalizacji punktów pomiarowo-kontrolnych przedstawiono w tabeli 1, natomiast przestrzenne rozmieszczenie na mapach 1 i 2 (w załączniku).

Jak wynika z załączonych map, punkty poboru próbek zlokalizowano tak, aby można było porównać jak na rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń wpływają dominujące kierunki wiatrów oraz odległość od emitorów.

Tabela 1. Charakterystyka punktów pomiarowo-kontrolnych w Dąbrowie Górniczej i w Zdzeszowicach

Nazwa zakładu	Lokalizacja	Oznaczenie stosowane w pracy	Usytuowanie względem Koksowni	Przybliżona odległość do emitorów (punkt odniesienia EM 22) [m]	Usytuowanie względem dominujących kierunków wiatru	Dodatkowe informacje
Koksownia Przyjaźń Sp. z o.o.	Dąbrowa Górnicza (woj. śląskie)	1 D.G.	SW	1100	Uwzględniając różę wiatrów punkty zlokalizowane są po stronie wewnętrznej do dominujących kierunków wiatru (WNW, W, WSW, SW, SSW), natomiast po stronie zewnętrznej w stosunku do emitorów sąsiadującej Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Dąbrowie Górniczej.	Obszar porośnięty roślinnością trawiastą, brak bariery ochronnej w postaci zadrzewień.
		2 D.G.	SSW	980		Obszar znajduje się na skarpie wzniesionej ok. 6 m. (w porównaniu do terenu zakładu), porośnięty roślinnością trawiastą.
		3 D.G.	E	540	Punkty zlokalizowane są po stronie zewnętrznej do dominujących kierunków wiatru (WNW, W, WSW, SW, SSW), ich usytuowanie względem emitorów powinno powodować największy napływ zanieczyszczeń w tych punktach badawczych.	Obszar znajduje się ok. 10 m poza ogrodzeniem zakładu, słabo rozwinięta szata roślinna.
		4 D.G.	ESE	880		Obszar znajduje się ok. 220 m za ogrodzeniem zakładu, przed obszarem bariera ochronna w postaci wysokich drzew, porośnięty roślinnością trawiastą.
		5 D.G.	ESE	994		Obszar leśny, dominacja drzew iglastych, porośnięty roślinnością trawiastą.
		6 D.G.	NNE	502		Obszar znajduje się ok. 7 m. od ogrodzenia zakładu, bariera ochronna w postaci drzew (liściastych), słabo rozwinięta szata roślinna.

Nazwa zakładu	Lokalizacja	Oznaczenie stosowane w pracy	Usytuowanie względem Koksowni	Przybliżona odległość do emitorów (punkt odniesienia EM 22) [m]	Usytuowanie względem dominujących kierunków wiatru	Dodatkowe informacje
Koksownia ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach	Zdzeszowice (woj. opolskie)	1 Z.	WNW	1270	Uwzględniając różę wiatrów punkty zlokalizowane są po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru (NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S); jednak ich usytuowanie względem emitorów (północno-zachodnie) powinno powodować znacznie mniejsze zanieczyszczenie wynoszonymi pyłami z Koksowni.	Obszar porośnięty roślinnością trawiastą, bariera ochronna w postaci zadrzewień (liściastych).
		2 Z.	W	1360		Obszar znajduje się ok. 10 m poza ogrodzeniem zakładu, słabo rozwinięta szata roślinna.
		3 Z.	WNW	1760		Obszar porośnięty roślinnością trawiastą, brak bariery ochronnej w postaci zadrzewień.
		4 Z.	NE	560	Uwzględniając różę wiatrów punkty zlokalizowane są po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru (NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S), ich usytuowanie względem emitorów powinno powodować największy napływ zanieczyszczeń w tych punktach badawczych.	Obszar porośnięty roślinnością trawiastą, brak bariery ochronnej w postaci zadrzewień.
		5 Z.	E	300		Obszar porośnięty roślinnością trawiastą, bariera ochronna w postaci zadrzewień (liściastych).
		6 Z.	E	440		Obszar porośnięty roślinnością trawiastą, bariera ochronna w postaci zadrzewień (liściastych).

Przy wyborze lokalizacji punktów badawczych, w celu identyfikacji zanieczyszczenia brano pod uwagę dominujące kierunki wiatrów, odległość od emitorów oraz zróżnicowanie form użytkowania terenu. Punkty poboru rozchodzą się promieniście od koksowni, w kilku kierunkach. W każdym punkcie pomiarowym określono jego pozycję geograficzną (GPS), niezbędną w późniejszych pracach badawczych.

Dąbrowa Górnicza

Punkt 1 D.G. zlokalizowany jest na SW od potencjalnych źródeł emisji, około 1,1 km od emitorów, położony po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru (WNW, W, WSW, SW, SSW), natomiast po stronie zawietrznej w stosunku do emitorów sąsiadującej Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Dąbrowie Górniczej.

Punkt 2 D.G. zlokalizowany jest na SSW od potencjalnych źródeł emisji, około 980 m od emitorów, położony po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru (WNW, W, WSW, SW, SSW), natomiast po stronie zawietrznej w stosunku do emitorów sąsiadującej Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Dąbrowie Górniczej.

Punkt 3 D.G. zlokalizowany jest na E od potencjalnych źródeł emisji, około 540 m od emitorów, położony po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru (WNW, W, WSW, SW, SSW).

Punkt 4 D.G. zlokalizowany jest na ESE od potencjalnych źródeł emisji, około 880 m od emitorów, położony po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru (WNW, W, WSW, SW, SSW).

Punkt 5 D.G. zlokalizowany jest na ESE od potencjalnych źródeł emisji, około 994 m od emitorów, położony po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru (WNW, W, WSW, SW, SSW).

Punkt 6 D.G. zlokalizowany jest na NNE od potencjalnych źródeł emisji, około 502 m od emitorów, położony po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru (WNW, W, WSW, SW, SSW).

Zdzieszowice

Punkt 1 Z. zlokalizowany jest na WNW od potencjalnych źródeł emisji, około 1,3 km od emitorów, położony po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru (NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S).

Punkt 2 Z. zlokalizowany jest na W od potencjalnych źródeł emisji, około 1,4 km od emitorów, położony po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru (NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S).

Punkt 3 Z. zlokalizowany jest na WNW od potencjalnych źródeł emisji, około 1,8 km od emitorów, położony po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru (NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S).

Punkt 4 Z. zlokalizowany jest na NE od potencjalnych źródeł emisji, około 560 m od emitorów, położony po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru (NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S).

Punkt 5 Z. zlokalizowany jest na E od potencjalnych źródeł emisji, około 300 m od emitorów, położony po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru (NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S).

Punkt 6 Z. zlokalizowany jest na E od potencjalnych źródeł emisji, około 440 m od emitorów, położony po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru (NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S).

6.2.2. Metodyka pobierania próbek glebowych

Próbki gleby pobierano z wytypowanych 12 punktów pomiarowo-kontrolnych (6 punktów zlokalizowanych było w pobliżu Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej oraz 6 w pobliżu Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach). Probki gleby pobrano laską glebową z głębokości 25 cm, metodą „koperty”, na podstawie metodyki badań gleb stosowanej przez *British Geological Survey* (zawartej w podręczniku Johnson, 2005⁴). Probki pobierano do pojemników z ciemnego szkła, a następnie transportowano bez dostępu światła do laboratorium. Probkę średnią (uzyskaną z 20 próbek indywidualnych) wymieszano, a następnie wysuszono w temperaturze pokojowej i przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm.

6.2.3. Oznaczenie ilościowej (całkowitej) i jakościowej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) zawartości wybranych metali ciężkich w glebie

Wybierając powierzchnie pomiarowe preferowano nieużytki oraz obszary łąk i lasów. Nie pobierano próbek gleby z terenów ornych, gdyż zawartość metali ciężkich w wierzchniej warstwie gleby mogłaby być mało reprezentatywna ze względu na prowadzoną agrotechnikę (wymieszanie wierzchnich warstw gleby z leżącymi głębiej).

W celu określenia trafności wyboru punktów wskazujących na stan zanieczyszczenia gleby w pobranych próbkach, oznaczono całkowitą zawartość metali: Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Cr, Mn, w środowisku wody królewskiej, po mineralizacji mikrofalowej (Mars, 5X, CEM, USA) (Ostrowska, Gawliński, Szczubiałka, 1991).

Kolejnym etapem badań było oznaczenie jakościowe zawartości wytypowanych do badań metali stosując siedmio-stopniową sekwencyjną ekstrakcję chemiczną wg metody Brümmera. Dzięki temu oznaczeniu wykazano powiązania w jakich występują oznaczone metale ciężkie, a tym samym możliwe było określenie ich biodostępności.

Oznaczone powiązania metali ciężkich – frakcje:

- I – wymienna (sole metali łatwo rozpuszczalne),
- II – specyficznie zaadsorbowana (metale wymienne),
- III – tlenkowa Mn (metale związane z tlenkami manganu),
- IV – organiczna (metale związane z materią organiczną),
- V – tlenkowa Fe (metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza),
- VI – tlenkowa Fe (metale związane z krystalicznymi tlenkami żelaza),
- VII – pozostałość.

Dla porównania z zawartością całkowitą metali (wg wcześniej omówionej metodyki) obliczono sumę zawartości frakcji I–VII.

⁴ źródło: <http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/5190/>

W procesie ww. sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej metodą Brümmera przeprowadzono 7-krotny proces ekstrahowania pierwiastków z próbki materiału stałego, w ściśle ustalonych warunkach, za pomocą roztworów o wzrastającej sile ługowania. W celu wyodrębnienia kolejnych powiązań metali (frakcje) próbkę poddawano działaniu nw. roztworów, a mianowicie:

- 1M azotan amonu (NH_4NO_3),
- 1M octan amonu ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
- 1M chlorowodorek hydroksyloaminy ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) w 1 M octanie amonu ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$),
- 0,025M sól diamonowa kwasu wersenowaego ($(\text{NH}_4)_2\text{-EDTA}$; $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8$),
- 0,2M szczawian amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) w 0,2M kwasie szczawiowym ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$),
- 0,2M szczawian amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) w 0,2M kwasie szczawiowym ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) i 0,1M kwasie askorbinowym ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$),
- kwas siarkowy (H_2SO_4) $d=1,84$, kwas fluorowodorowy (HF) $d=1,13$, roztwór kwasu chlorowodorowego (HCl) 1:1.

Ekstrakcję wykonywano w szklanych gilzach o objętości 60 cm^3 , w trzech powtórzeniach.

Próbki:

- podgrzewano na łaźni wodnej: Water Bath LW-8, SWL Bytom,
- wytrząsano na wytrząsarce uniwersalnej typu Wu-4, PREMED,
- wirowano w wirówce laboratoryjnej MPW-350 z prędkością 4600 obr./min. przez 20 minut, a następnie
- w celu dokładniejszego usunięcia zanieczyszczeń stałych, ekstrakty przenoszono do kolbek miarowych o pojemności 25 lub 50 cm^3 (w zależności od uzyskanej frakcji metali).

Zawartości metali we wszystkich otrzymanych wyciągach oznaczano za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) na spektrometrze absorpcji atomowej ICE 3000 Thermo Scientific.

6.2.4. Oznaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) i węglowodorów aromatycznych (BTEX) w glebie

Ze względu na charakter zakładów zanieczyszczających środowisko konieczne było przeprowadzenie analiz WWA i BTEX w glebach z ww. punktów pomiarowo-kontrolnych.

Analiza ilościowa WWA metodą chromatografii gazowej

W celu określenia zawartości WWA zastosowano technikę wysokosprawnej chromatografii gazowej. Próbki o masie ok. 10 g, poddano ekstrakcji za pomocą chlorku metylenu (25 cm^3) w ekstraktorze ASE 200 firmy IKA®-Werke.

Ekstrakcję prowadzono w podwyższonym ciśnieniu i w podwyższonej temperaturze. Po 5-krotnym ekstrahowaniu, ekstrakt zatężono dodając ok. 1 g siarczanu sodowego. Odparowaną do sucha próbkę analizowano stosując technikę wysokosprawnej chromatografii gazowej, stosując chromatograf gazowy GC-FID firmy Varian CP-3800. Temperatura dozownika chromatografu wynosiła 280°C, a detektora 305°C. Program temperaturowy pieca rozpoczynał się przy 50°C, utrzymywanych przez 1,17 min, a następnie przy naroście 12°C/min osiągnęto 300°C, którą to temperaturę utrzymywano przez 8 min. Przepływ gazu nośnego (He) ustawiono na 1 ml/min. Limit detekcji wynosił $0,1 \div 0,5$ ng dla pojedynczego związku. Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej użyto certyfikowanych wzorców WWA (200 µg/ml każdego związku PM-022 firmy ULTRA Scientific). Do oznaczenia WWA zastosowano kolumnę: VF-5ms 30Mx, 0,25 mm, 0,25 µm.

Analiza ilościowa węglowodorów aromatycznych BTEX metodą chromatografii gazowej

W celu określenia zawartości BTEX zastosowano technikę wysokosprawnej chromatografii gazowej. Próbkę o masie ok. 10 g, poddano ekstrakcji za pomocą chlorku metylenu (25 cm³) w ekstraktorze ASE 200 firmy IKA®-Werke. Ekstrakcję prowadzono w podwyższonym ciśnieniu i w podwyższonej temperaturze. Po 5-krotnym ekstrahowaniu, ekstrakt zatężono dodając ok. 1 g siarczanu sodowego. Odparowaną do sucha próbkę analizowano stosując technikę wysokosprawnej chromatografii gazowej, stosując chromatograf gazowy GC-FID firmy Varian CP-3800. Temperatura dozownika chromatografu wynosiła 250°C, a detektora 280°C. Program temperaturowy pieca rozpoczynał się przy 40°C, utrzymywanych przez 2 min, a następnie przy wzroście 5°C/min osiągnęto 100°C, utrzymując tę temperaturę przez 1 min. Przepływ gazu nośnego (He) ustawiono na 1,8 ml/min. Limit detekcji dla pojedynczego związku wynosił $0,1 \div 0,5$ ng. Do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej użyto certyfikowanych wzorców DWM-550 (200 µg/ml każdego związku). Do oznaczenia węglowodorów aromatycznych zastosowano kolumnę: J&W Select Mineral Oil – 5 m, 0,32 mm, 0,1 µm.

6.3. Oznaczenie zawartości wybranych metali w roślinach

Materiał biologiczny wybrany do badań zawartości metali takich jak: Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Cr, Mn i Hg stanowiły nw. rośliny:

- mniszek pospolity (kwiatostan, łodyga i liść oraz korzeń) oraz brzoza brodawkowata (liście), które pobrano z tych samych powierzchni, z których pobrano próbki gleby;
- wybrane do laboratoryjnych testów biologicznych, tj.: pszenica zwyczajna i gorczyca biała, które wysiewano na glebie pobranej z omawianego obszaru badań.

Zawartość metali (Cu, Cd, Ni, Zn, Pb, Cr i Mn) w roślinach oznaczono po mineralizacji mikrofalowej (Mars, 5X, CEM, USA) w środowisku wody królewskiej. Zawartość metali we wszystkich otrzymanych wyciągach oznaczano za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) na spektrometrze absorpcji atomowej ICE 3000 Thermo Scientific.

6.4. Oznaczenie rtęci w glebie i roślinach

Zawartość rtęci w próbkach gleby oraz w roślinach oznaczono za pomocą spektrometru absorpcji atomowej AMA 254 wykorzystując technikę amalgamacji. Pomiar rtęci z wykorzystaniem ww. aparatu odbywał się automatycznie w trzech etapach:

- w pierwszym etapie próbkę gleby lub roślin (zwykle ok. 100 mg) suszono, a następnie spalano w strumieniu tlenu;
- w drugim etapie uwolnione pary rtęci przechodziły przez kolumnę katalityczną i zostały wyłapane przez amalgamator;
- w trzecim etapie rtęć została uwolniona z amalgamatora i zmierzona w obydwu kuwetach pomiarowych metodą absorpcji atomowej przy długości 254 nm.

Granica oznaczalności opisanej metody wynosi: 0,003 ng Hg w oznaczanej próbce, a typowa powtarzalność mierzona współczynnikiem RSD jest poniżej 1,5%.

6.5. Testy biologiczne – Phytotoxkit

Test Phytotoxkit oparty jest na 3 roślinach *Sorghum saccharatum* L., *Lepidium sativum* L. i *Sinapis alba* L.

Do testu Phytotoxkit użyto nw. rośliny*:

- pieprzyca siewna *Lepidium sativum* L., należąca do rodziny kapustowatych,
- gorczyca biała *Sinapis alba* L., należąca do rodziny kapustowatych,
- pszenica zwyczajna *Triticum aestivum* L., należąca do rodziny wiechlinowatych,
- ogórek siewny *Cucumis sativus* L., należący do rodziny dyniowatych.

* Zamiast *Sorghum saccharatum* L. jako roślinę jednoliścienną zastosowano *Triticum aestivum* L., dodatkowo test (na tych samych zasadach) przeprowadzono dla *Cucumis sativus* L.

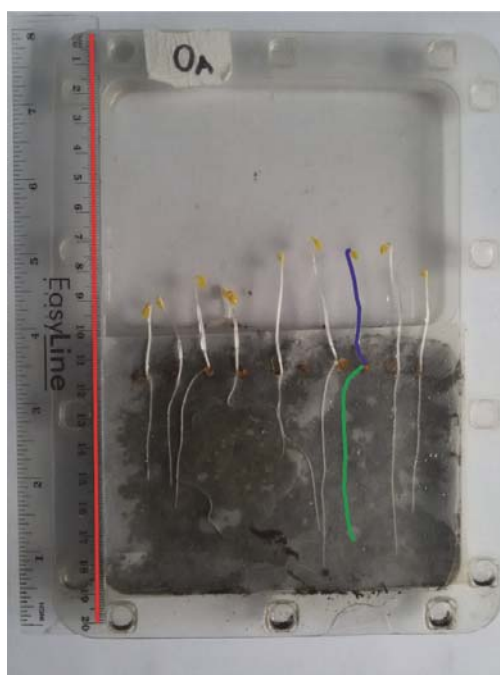
Celem badań z użyciem testu Phytotoxkit było określenie wpływu badanych zanieczyszczonych gleb na kiełkowanie i wzrost ww. roślin testowych. Poprzez analizę ilości kiełkujących nasion oraz pomiar długości korzeni i pędów test ten daje informację na temat wpływu zanieczyszczeń zawartych w glebach

na wzrost i rozwój roślin (stosowany jest również do oceny toksyczności m.in. osadów ściekowych, kompostów i in.).

Do badań wykorzystano przezroczyste płytki, z dwoma zagłębieniami. Jedną z nich pozostawiono pustą, a drugą wypełniono pobraną glebą, którą zwilżono czystą wodą niskozmineralizowaną i przykryto papierowym filtrem. Na tak przygotowanym podłożu układano po 10 nasion. Następnie przykryto drugą częścią płytki, łącząc obie specjalnymi zatrzaskami znajdującymi się na obrzeżach obu płytek.

Test Phytotoxkit wykonano w 3 powtórzeniach dla próbek gleby pobranej w każdym punkcie pomiarowo-kontrolnym i dla każdej rośliny. W celu porównania kiełkowania oraz wzrostu roślin na zanieczyszczonym podłożu glebowym test wykonano również na glebie kontrolnej, którą przygotowano poprzez wymieszanie (w stosunku 1:1) torfu odkwaszonego i piasku.

Rośliny inkubowano w cieplarni, w ciemności, w stałej temp. +25°C przez 72 godz. Po tym czasie wykonano zdjęcia fotograficzne każdej płytki i przy pomocy programu Snake Measure Tool, analizowano obraz, dokonując pomiaru długości korzeni i łodyg.



Rysunek 1. Pomiar korzenia i łodygi rośliny w programie Snake Measure Tool

Na podstawie otrzymanych wyników obliczano procentowy wskaźnik względnego kiełkowania nasion (RSG), względnego wzrostu korzeni (RRG) i indeks kiełkowania (GI) według wzorów:

- względne kiełkowanie nasion RSG (ang. *relative seed germination*):

$$RSG = (S_E/S_K) * 100\%$$

gdzie:

RSG – względne kiełkowanie nasion [%],

S_E – ilość nasion wykiełkowanych na danej glebie,

S_K – ilość nasion wykiełkowanych na próbie kontrolnej (piasek z torfem, stosunek 1:1).

- względny wzrost korzeni RRG (ang. *relative root growth*):

$$RRG = (R_E/R_K) * 100\%$$

gdzie:

RRG – względny wzrost korzeni [%],

R_E – długość korzeni kiełków na danej glebie [cm],

R_K – długość korzeni kiełków na próbie kontrolnej (piasek z torfem, stosunek 1:1) [cm].

- indeks kiełkowania GI (ang. *germination index*):

$$GI = RSG * RRG / 100\%$$

gdzie:

GI – indeks kiełkowania.

Dla wszystkich ww. wskaźników przyjęto następujące kryteria:

RSG, GI – 90–110% nie odbiega od kontroli, < 90% efekt inhibicji,

RRG – 80–120% nie odbiega od kontroli, > 120% efekt stymulacji w stosunku do kontroli, < 80% efekt inhibicji.

6.6. Wskaźniki ekotoksykologiczne

Do oceny bioakumulacji metali ciężkich w roślinach w odniesieniu do ich stężeń w otaczającym środowisku, posłużono się współczynnikiem biokoncentracji (BCF) i translokacji (Ti). Z kolei do oceny wzrostu zawartości metali w roślinach i glebach, będących skutkiem ich antropogenicznego zanieczyszczenia wykorzystano indeks geokumulacyjny (I_{geo}).

6.6.1. Współczynnik biokoncentracji (BCF)

Współczynnik BCF został przetestowany i zaprezentowany przez Zayed'a i in. (1998) w oparciu o stężenia danego pierwiastka mierzone w wodzie, osadzie oraz tkankach roślin naczyniowych (Ghos, Singh, 2005; Mertens, Luysaert, Verheyen, 2005).

➤ współczynnik biokoncentracji BCF (ang. bioconcentration factor)

$$BCF=(C_B/C_G)$$

gdzie:

BCF – współczynnik biokoncentracji,

C_B – koncentracja metalu w roślinie [mg/kg_{s.m.}],

C_G – koncentracja metalu w glebie na początku procesu [mg/kg_{s.m.}].

6.6.2. Współczynnik translokacji Ti

$$Ti=(C_B/C_K)*100$$

gdzie:

Ti – indeks translokacji (ang. translocation index) [%],

C_B – koncentracja metalu w organach nadziemnych rośliny [mg/kg_{s.m.}],

C_K – koncentracja metalu w korzeniach rośliny [mg/kg_{s.m.}].

6.6.3. Indeks geokumulacyjny

I_{geo} pozwala na ustalenie obciążenia nieorganicznymi lub organicznymi substancjami poprzez porównanie stężeń aktualnych z tzw. tłem geochemicznym lub wartościami naturalnymi. I_{geo} charakteryzuje przyrost zawartości metali w roślinach, jako następstwo permanentnego obciążenia gleby metalami. Odzwierciedla on intoksykację metalem o charakterze antropogenicznym (Terelak i in., 2000).

$$I_{geo} = \log_2 (cn/1,5*Bn)$$

gdzie:

cn – stężenie pierwiastka w danym elemencie środowiska,

Bn – tło geochemiczne, za które przyjmuje się naturalną zawartość pierwiastka (wartość tą mnoży się każdorazowo przez stałą 1,5, aby uwzględnić naturalne wahania zawartości danej substancji w środowisku oraz bardzo małe wpływy antropogeniczne).

Część III

7. Wyniki badań i omówienie

7.1. Analiza fizyko-chemiczna pobranych próbek gleb

7.1.1. Odczyn gleb

Odczyn kwaśny i bardzo kwaśny zanieczyszczonych gleb powoduje zagrożenie dla środowiska związane ze zwiększeniem mobilności metali ciężkich, a tym samym zwiększeniem ich udziału w obiegu biogeochemicznym (Karczewska, 2002; Gorlach, Gambuś, 1991).

Odczyn w 1M KCl próbek gleby z Dąbrowy Górniczej był obojętny (w 5 badanych próbkach pH wahało się od 6,6 do 7,0) i lekko kwaśny (pH=5,7).

Natomiast odczyn w 1 M KCl próbek gleby ze Zdzeszowic był lekko kwaśny (w 2 badanych punktach pH wahało się od 6,4 do 6,5), kwaśny (w 2 badanych punktach pH wahało się od 4,8 do 5,2) i obojętny (w 2 punktach pH wahało się od 6,9 do 7,0). W żadnym z punktów nie wystąpił zasadowy odczyn gleby.

Tabela 2. Odczyn oraz przewodność elektrolityczna właściwa gleb w pobliżu Koksowni Przyjaźń w Dąbrowie Górniczej oraz ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzeszowicach

Lokalizacja	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	pH		Przewodność [μS/cm]	Gleba
		H ₂ O	KCl		
Dąbrowa Górnicza	1 D.G.	7,1	6,6	241	obojętna
	2 D.G.	7,0	6,6	226	obojętna
	3 D.G.	7,2	6,8	139	obojętna
	4 D.G.	7,5	7,0	337	obojętna
	5 D.G.	7,3	5,7	72	lekko kwaśna
	6 D.G.	7,3	7,0	320	obojętna
Zdzeszowice	1 Z.	7,2	7,0	288	obojętna
	2 Z.	6,0	4,8	130	kwaśna
	3 Z.	6,1	5,2	297	kwaśna
	4 Z.	7,1	6,5	589	lekko kwaśna
	5 Z.	6,8	6,4	708	lekko kwaśna
	6 Z.	7,1	6,9	283	obojętna

7.1.2. Zawartość węgla organicznego, substancji organicznej oraz skład granulometryczny

Zawartość węgla organicznego w glebach z Dąbrowy Górniczej mieściła się w przedziale wartości od 20,5 g/kg (gleby punktu 3 D.G.) do 142 g/kg (gleby punktu 6 D.G.), ale w większości gleby z punktów pomiarowych nie przekraczały 50,0 g/kg. Natomiast zawartość materii organicznej mieściła się w przedziale wartości od 4,29% (gleby punktu 3 D.G.) do 16,6% (gleby punktu 6 D.G.). Zawartość części spławianych w glebach z Dąbrowy Górniczej (cząstki o średnicy <0,02 mm) wyniosła od 5% (gleby punktu 4 D.G.) do 8% (gleby punktu 5 D.G.), przy czym większość badanych gleb to piasek słabo gliniasty (gleby punktów 1 D.G., 2 D.G., 3 D.G. oraz 4 D.G.). Gleby punktów 5 D.G. i 6 D.G. odpowiadają piaskom gliniastym.

Zawartość węgla organicznego w glebach ze Zdzieziszowic mieściła się w przedziale wartości od 44,0 g/kg (gleby punktu 1 Z.) do 146 g/kg (gleby punktu 2 Z.). Natomiast zawartość materii organicznej mieściła się w przedziale wartości od 8,02% (gleby punktu 1 Z.) do 17,4% (gleby punktu 2 Z.). Zawartość części spławianych w glebach ze Zdzieziszowic (cząstki o średnicy <0,02 mm) wyniosła od 3% (gleby punktu 3 Z.) do 6% (gleby punktów 4 Z. i 6 Z.), przy czym większość badanych gleb to piasek luźny (gleby punktów 2 Z., 5 Z. oraz 6 Z.). Gleby punktu 1 Z. to piasek gliniasty, natomiast gleby punktów 3 Z. i 4 Z. to piasek słabo gliniasty.

Tabela 3. Zawartość węgla organicznego (wraz z odchyleniem standardowym) i substancji organicznej w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzieziszowic

Lokalizacja	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Zawartość C org. [g/kg] ± odchylenie standardowe	Zawartość substancji organicznej [%]
Dąbrowa Górnicza	1 D.G.	33,1 ± 13,4	5,83
	2 D.G.	37,8 ± 12,0	7,67
	3 D.G.	20,5 ± 2,2	4,29
	4 D.G.	21,7 ± 11,8	5,40
	5 D.G.	41,8 0 ± 4,6	11,0
	6 D.G.	141 ± 6	16,6
Zdzieziszowice	1Z.	44,0 ± 2,0	8,02
	2Z.	146 ± 6	17,4
	3Z.	122 ± 2	14,7
	4Z.	70,1 ± 6,5	12,0
	5Z.	128 ± 11	14,9
	6Z.	44,5 ± 4,9	7,84

Tabela 4. Skład granulometryczny próbek gleby z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic

Lokalizacja	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Udział procentowy frakcji [mm]												Gr. granulometryczna	
		> 2 mm	< 2 mm	2–1 mm	1–0,5 mm	0,5–0,25 mm	0,25–0,1 mm	0,1–0,05 mm	Suma piasku > 0,05 mm	0,05–0,02 mm	0,02–0,005 mm	0,005–0,002 mm	Suma frakcji > 0,002 mm		< 0,002 mm
Dąbrowa Górnicza	1 D.G.	0	100	1	25	35	24	5	90	4	1	0	5	5	ps
	2 D.G.	0	100	2	15	34	31	8	90	3	3	0	6	4	ps
	3 D.G.	0	100	2	12	38	33	6	91	3	2	1	6	3	ps
	4 D.G.	0	100	13	20	37	14	6	90	5	1	2	8	2	ps
	5 D.G.	0	100	2	17	32	28	6	85	7	3	3	13	2	pg
	6 D.G.	0	100	1	18	30	22	13	84	10	0	2	12	4	pg
Zdzieszowice	1Z.	1	99	14	16	22	21	13	86	5	2	4	11	3	pg
	2Z.	1	99	14	28	23	22	3	90	5	2	3	10	0	pl
	3Z.	1	99	14	25	20	22	8	89	8	0	0	8	3	ps
	4Z.	0	100	12	12	24	31	10	89	5	0	3	8	3	ps
	5Z.	0	100	7	38	25	20	3	93	2	0	3	5	2	pl
	6Z.	0	100	2	63	13	10	4	92	2	2	2	6	2	pl

Objaśnienia:

ps – piasek słabo gliniasty,

pl – piasek luźny,

pg – piasek gliniasty.

7.2. Zawartość metali ciężkich w analizowanych glebach i w materiale roślinnym

Od 5 września 2016 r. obowiązuje Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395), w którym określono substancje powodujące ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi oraz dopuszczalne zawartości tych substancji w glebie dla głębokości 0–0,3 m ppt. Dla instalacji do spalania paliw, o nominalnej mocy nie mniejszej niż 50 MW, wymieniono metale i metaloid: arsen (As), bar (Ba), chrom (Cr), cyna (Sn), cynk (Zn), kadm (Cd), kobalt (Co), miedź (Cu), molibden (Mo), nikiel (Ni), ołów (Pb) i rtęć (Hg). Wartości liczbowe dla poszczególnych substancji zanieczyszczających określono uwzględniając grupy gruntów, sposób ich użytkowania oraz podgrupy gruntów wydzielone w oparciu o właściwości gleby określone dla grupy

gruntów II. Na podstawie Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego miasta Dąbrowa Górnicza (Załącznik Nr 3 do Uchwały Nr XXIII/374/08 Rady Miejskiej w Dąbrowie Górniczej z dnia 30 stycznia 2008 r.)⁵ oraz Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Gminy Zdzeszowice (Załącznik nr 2 do uchwały XIII/97/2011 Rady Miejskiej w Zdzeszowicach z dnia 27 września 2011 roku)⁶ w miejscach poboru gleb (mapy w załączniku) przypisano następujące grupy i podgrupy gruntów:

➤ **Dąbrowa Górnicza:**

- 1 D.G. – grupa III,
- 2 D.G. – grupa III,
- 3 D.G. – grupa III,
- 4 D.G. – grupa III,
- 5 D.G. – grupa III,
- 6 D.G. – grupa III.

➤ **Zdzeszowice:**

- 1 Z. – grupa I,
- 2 Z. – grupa II, podgrupa gruntów II-1,
- 3 Z. – grupa II, podgrupa gruntów II-1,
- 4 Z. – grupa I,
- 5 Z. – grupa III,
- 6 Z. – grupa III.

7.2.1. Zawartość ilościowa (całkowita) metali ciężkich w glebach

W tabelach nr 5 i 7 przedstawiono zawartość całkowitą metali ciężkich w glebach z Dąbrowy Górniczej i Zdzeszowic w porównaniu do wartości określonych w ww. RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w *sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi* (Dz.U. 2016 poz. 1395). Dodatkowo przedstawiono różnice w dopuszczalnych zawartościach substancji powodujących ryzyko, szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi, pomiędzy wymogami poprzedniego Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w *sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi* (które obowiązywało w momencie prowadzenia badań) a obecnym (ww.). Dopuszczalne wartości określone w obecnie obowiązującym RMŚ są znacznie wyższe (od dwukrotnie wyższych np. dla Cu do pięciokrotnie wyższych np. dla Pb) od analogicznych podanych w poprzednim RMŚ. Wyjątek stanowi wartość dla Cd, która w poprzednim RMŚ wynosiła 4 mg/kg_{s.m.}, natomiast w obecnym rozporządzeniu dla rodzaju badanych gruntów (Zdzeszowice) wartość ta została ustalona na poziomie 2 mg/kg_{s.m.}.

⁵ <http://www.bip.dabrowa-gornicza.pl/BIP.aspx?js=1>


⁶ http://bip.zdzeszowice.pl/download/attachment/38621/kierunki_uchwalony.pdf

Przeprowadzona ocena stanu zanieczyszczenia porównana do wartości określonych w poprzednim rozporządzeniu dla metali takich jak: Cr, Zn, Ni, Pb i Hg odpowiadają grupie II, podgrupie gruntów II-1, zawartość miedzi grupie II, podgrupie gruntów II-2, natomiast zawartość niklu jest porównywalna z zawartością określoną dla gruntów grupy II, podgrupy II-3.

7.2.1.1. Zawartość ilościowa (całkowita) metali ciężkich w glebach na obszarze oddziaływania Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. – Dąbrowa Górnicza

Tabela 5. Średnia całkowita zawartość metali oraz suma ładunków frakcji I–VII (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) w glebie z punktów pomiarowych w Dąbrowie Górniczej

Lp.	Dąbrowa Górnicza								
	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Wartość	Metal [mg/kg _{s.m.}]						
			Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr	Mn
1.	1 D.G.	średnia	7,81	189	1,60	0,07	58,7	17,5	286
2.	2 D.G.	średnia	10,9	1870 *	9,51 *	0,06	329 *	15,0	1840
3.		suma ładunków frakcji I–VII	16,4	1970 *	9,86 *	30,4	375 *	24,7	1840
4.	3 D.G.	średnia	4,74	298	3,01	0,05	73,2	7,69	436
5.	4 D.G.	średnia	5,16	413 *	2,08	0,04	78,2	11,1	614
6.		suma ładunków frakcji I–VII	10,5	483 *	2,62	17,1	88,9	25,1	643
7.	5 D.G.	średnia	6,65	338 *	3,16	0,06	91,4	7,15	588
8.	6 D.G.	średnia	13,3	734 *	3,59	0,09	125 *	16,1	1030
9.		suma ładunków frakcji I–VII	17,3	740 *	3,74	20,3	129 *	26,8	1090
10.	Wartość określona w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) dla III grupy gruntów		300	1000	10	300	500	500	–
11.	Wartość określona w poprzednio obowiązującym RMŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi		150	300	4	100	100	150	–

 – wartość przekroczona w stosunku do wartości określonej w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395)

* – wartość przekroczona w stosunku do poprzednio obowiązującego RMŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi

W glebach punktu **1 D.G.** oznaczono najwyższą (spośród wszystkich badanych gleb z Dąbrowy Górniczej) całkowitą – ilościową zawartość chromu ($17,5 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$). W glebach punktu **2 D.G.** stwierdzono najwyższą (spośród wszystkich badanych gleb z Dąbrowy Górniczej) całkowitą – ilościową zawartość czterech spośród siedmiu badanych metali, tj. cynku ($1870 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), kadmu ($9,51 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), ołowiu ($329 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) i manganu ($1840 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$). Wartości wszystkich wymienionych metali były znacznie wyższe od ich zawartości w pozostałych próbkach gleb. Z kolei w glebach punktu **6 D.G.** oznaczono najwyższą (spośród wszystkich badanych gleb z Dąbrowy Górniczej) całkowitą – ilościową zawartość miedzi ($13,3 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) i niklu ($0,09 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$).

W glebach punktu **3 D.G.** oznaczono najniższą spośród wszystkich gleb zawartość miedzi ($4,74 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), w glebach punktu **4 D.G.** najniższą zawartość niklu ($0,04 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), natomiast w glebach punktu **5 D.G.** najniższą zawartość chromu ($7,15 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$).

Szeregi koncentracji metali oznaczonych w glebach z Dąbrowy Górniczej, w poszczególnych punktach pomiarowo-kontrolnych, tj.:

gleby punktu 1 D.G.: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

gleby punktu 2 D.G.: Zn>Mn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

gleby punktu 3 D.G.: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

gleby punktu 4 D.G.: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

gleby punktu 5 D.G.: Zn>Mn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

gleby punktu 6 D.G.: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

Przedstawione powyżej szeregi informują o zawartości (malejąco) poszczególnych metali w glebach z Dąbrowy Górniczej. Dla gleb punktu **2 D.G.** i **5 D.G.** zależności/ilości są jednakowe (w glebach tych najwięcej oznaczono cynku, następnie manganu, ołowiu, chromu, miedzi, kadmu i niklu), jednak zawartość poszczególnych metali, poza niklem ($0,06 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) była różna. Mimo to, w glebach punktu **2 D.G.** (w porównaniu do gleb punktu **5 D.G.**) oznaczono znacznie wyższe ilości poszczególnych metali: miedzi oznaczono ponad 1,5 raza więcej ($10,9 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), cynku ponad 5,5 raza więcej ($1870 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), kadmu 3 razy więcej ($9,51 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), ołowiu 3,6 raza więcej ($329 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), chromu 2 razy więcej ($15,0 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), a manganu ponad 15 razy więcej ($1840 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$).

Dla gleb punktów **1 D.G.**, **3 D.G.**, **4 D.G.** oraz **6 D.G.** szeregi koncentracji metali są jednakowe, jednak najwyższe ilości wszystkich metali poza chromem oznaczono w glebach punktu **6 D.G.** (najwyższą wartość chromu dla ww. szeregów oznaczono w glebach punktu **1 D.G.**).

Wyżolik, Karweta i Surowiec (2002) podają, że gleby na terenie Dąbrowy Górniczej charakteryzują się podwyższoną zawartością kadmu (max $15 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), ołowiu (max $650 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) i cynku (max $1000 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$). Zgodnie z obowiązującym wcześniej, tj. w trakcie prowadzenia badań Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, w badanych glebach także stwierdzono

podwyższone zawartości wszystkich trzech ww. metali, jednak wg obecnie obowiązującego RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w *sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi* (Dz.U. 2016 poz. 1395), w glebach z Dąbrowy Górniczej jedynie zawartość cynku można opisać jako podwyższoną (gleby punktu 2 D.G.).

Porównanie zawartości metali ciężkich (Cd, Cu, Cr, Pb, Mn i Zn) w glebach w pobliżu Koksowni w Dąbrowie Górniczej z wartościami w glebach Górnego Śląska (Koksownia w Zabrze i Bytomiu) pozwala stwierdzić, że średnia zawartość Cd w ww. glebach jest porównywalna (odpowiednio 4,0 i 3,5 mg/kg_{s.m.}), zawartość Cr, Mn i Zn jest znacznie wyższa w glebach z Dąbrowy Górniczej (gleby z D.G.: Cr – 18,2 mg/kg_{s.m.}, Mn – 814 mg/kg_{s.m.}, Zn – 669 mg/kg_{s.m.}, gleby z Górnego Śląska: Cr – 4,9 mg/kg_{s.m.}, Mn – 536 mg/kg_{s.m.}, Zn – 509 mg/kg_{s.m.}), natomiast zawartość Cu i Pb jest wyższa w glebach z Górnego Śląska (gleby z Górnego Śląska: Cu – 16,6 mg/kg_{s.m.}, Pb – 149 mg/kg_{s.m.}, gleby z Dąbrowy Górniczej: Cu – 10,6 mg/kg_{s.m.}, Pb – 136 mg/kg_{s.m.}). Z kolei porównanie uzyskanych wyników zawartości metali ciężkich w glebach ze Zdzeszowic, z wartościami publikowanymi przez Rachwał, Magiera, Wawer (2015) pozwala stwierdzić, że zawartość Cd jest taka sama, natomiast uzyskane zawartości wszystkich pozostałych metali, tj. Cu, Cr, Pb, Zn i Mn, są znacznie wyższe od wartości opublikowanych przez ww. autorów.

Porównanie zawartości Zn (od 189 do 1871 mg/kg_{s.m.}), Cd (od 2 do 10 mg/kg_{s.m.}) i Pb (od 59 do 375 mg/kg_{s.m.}) w glebach z Dąbrowy Górniczej, ze średnimi zawartościami w glebach Polski (Zn od 30 do 360 mg/kg_{s.m.}; Cd od 0,01 do 0,96 mg/kg_{s.m.}; Pb od 8,5 do 85 mg/kg_{s.m.} – Kabata-Pendias, Pendias (1999)) pozwala stwierdzić, że:

- średnia zawartość Zn w glebach punktów 1, 3 i 5 mieściła się w zakresie wartości podanych przez ww. autorów, a w pozostałych punktach była wyższa (nawet 5-krotnie w glebach punktu 2 D.G.),
- średnia zawartość Cd w glebach wszystkich punktów była znacznie wyższa (w glebach punktu 2 D.G. kadmu oznaczono ponad 10 razy więcej w porównaniu do górnej granicy zakresu podanego przez ww. autorów),
- średnia zawartość Pb w glebach punktów 1, 3 i 4 mieściła się w zakresie wartości podanych dla gleb Polski, natomiast w pozostałych punktach była wyższa.

Porównując średnie zawartości miedzi, cynku, kadmu, niklu i ołowiu w glebach z Dąbrowy Górniczej z „naturalnymi” zawartościami tych metali w glebach z obszaru Polski (Terelak i in., 2000) można stwierdzić, że w glebach wszystkich punktów badawczych zawartość niklu była niższa. Ponadto w glebach punktów 3 D.G. oraz 4 D.G. zawartość miedzi była niższa od uznawanych za naturalne (Terelak i in., 2000). Zawartość cynku i ołowiu w glebach z Dąbrowy Górniczej była wyższa od „naturalnych” zawartości tych metali w glebach z obszaru Polski (Terelak i in., 2000).

Tabela 6. Średnia całkowita zawartość metali ciężkich w glebach z Dąbrowy Górniczej oraz zawartość metali w glebach Polski

Lp.	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Zawartość metalu [mg/kg _{s.m.}]				
		Cu	Zn	Cd	Ni	Pb
1.	1 D.G.	7,81	189	1,60	0,07	58,7
2.	2 D.G.	10,9	1870	9,51	0,06	329
3.	3 D.G.	4,74	298	3,01	0,05	73,2
4.	4 D.G.	5,16	413	2,08	0,04	78,2
5.	5 D.G.	6,65	338	3,16	0,06	91,4
6.	6 D.G.	13,3	734	3,59	0,09	125
7.	Uznawana za naturalną zawartość metali w glebach Polski (Terelak i in. 2000)	6,5	32,4	0,21	6,2	13,6

– wartość przekroczona

Średnia zawartość oznaczanych pierwiastków w zdecydowanej większości próbek przewyższała poziom „naturalnej” zawartości metali w glebach Polski (Terelak i in., 2000). Tylko w przypadku niklu (we wszystkich próbkach) oraz miedzi (w glebach punktów 3 D.G. i 4 D.G.) wartości oznaczonych metali w glebach z Dąbrowy Górniczej były niższe od wartości naturalnych.

Porównując zawartość Zn, Cd i Pb w glebach z Dąbrowy Górniczej ze średnimi zawartościami w glebach w pobliżu obszaru badawczego, tj. w glebach z rejonu huty Zn w Bukownie (Zn – 1473 mg/kg_{s.m.}; Cd – 12 mg/kg_{s.m.}; Pb – 337 mg/kg_{s.m.} – Verner i in. 1996), w glebach z rejonie Bolesławia (Zn – 1757 mg/kg_{s.m.}; Cd – 11,7 mg/kg_{s.m.}; Pb – 392 mg/kg_{s.m.} – Lis i in., 2003; Lis, Pasieczna, 1999) oraz w glebach z rejonu olkuskiego (Zn – 1131 mg/kg_{s.m.}; Cd – 11 mg/kg_{s.m.}; Pb – 496 mg/kg_{s.m.} – Cabała 2009) można stwierdzić, że jedynie zawartość cynku (1966 mg/kg_{s.m.}) i ołowiu (375 mg/kg_{s.m.}) w glebach punktu 2 D.G. była wyższa.


Ocena zawartości metali ciężkich (Cd, Pb, Ni, Zn i Cu) w glebach z Dąbrowy Górniczej w porównaniu do wartości określonych dla gleb (nieskażonych i skażonych), a opublikowanych przez Maestri i in. (2010), Verbruggen i in. (2009), Kabata-Pendias, Pendias (1999), pozwala stwierdzić, że zawartość chromu, cynku, kadmu, manganu i miedzi we wszystkich glebach oraz niklu (tylko w glebach punktu 2 D.G. – 30 mg/kg_{s.m.}, 4 D.G. – 17 mg/kg_{s.m.} i 6 D.G. – 20 mg/kg_{s.m.}) **jest wyższa od zawartości tych metali w glebach nieskażonych** (Cr – 5 mg/kg_{s.m.}; Zn – 25 mg/kg_{s.m.}; Cd – 1 mg/kg_{s.m.}; Mn – 100 mg/kg_{s.m.}; Cu – 2 mg/kg_{s.m.} oraz Ni – 2 mg/kg_{s.m.}), ponadto zawartość cynku i kadmu w glebach punktu 2 D.G. (Zn – 1966 mg/kg_{s.m.}, Cd – 10 mg/kg_{s.m.}), 3 D.G. (Zn – 298 mg/kg_{s.m.}, Cd – 3 mg/kg_{s.m.}), 4 D.G. (Zn – 483 mg/kg_{s.m.}, Cd – 3 mg/kg_{s.m.}), 5 D.G. (Zn – 338 mg/kg_{s.m.}, Cd – 3 mg/kg_{s.m.}) i 6 D.G. (Zn – 740 mg/kg_{s.m.}, Cd – 4 mg/kg_{s.m.}) oraz ołowiu w glebach punktu 2 D.G. (375 mg/kg_{s.m.}) **jest wyż-**

sza od wartości określonej przez ww. autorów dla gleb skażonych (Zn – 200 mg/kg_{s.m.}, Cd – 2 mg/kg_{s.m.}).

7.2.1.2. Zawartość ilościowa (całkowita) metali ciężkich w glebach na obszarze oddziaływania Koksowni ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdziechowicach

Tabela 7. Średnia całkowita zawartość metali oraz suma ładunków frakcji I–VII (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) w glebie z punktów pomiarowych w Zdziechowicach

Lp.	Zdziechowice								
	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Wartość	Metal [mg/kg _{s.m.}]						
			Cu	Zn	Cd	Ni	Pb	Cr	Mn
1.	1 Z.	średnia	8,85	80,8	0,23	0,03	17,1	11,6	270
2.	2 Z.	średnia	158 *	140	0,19	0,89	148 *	27,9	324
3.		suma ładunków frakcji I–VII	166 *	149	0,27	31,9	154 *	34,2	391
4.	3 Z.	średnia	86,3	422 *	<0,010	0,24	164 *	37,6	453
5.		suma ładunków frakcji I–VII	99,9	588 *	<0,010	56,8	179 *	58,6	550
6.	4Z.	średnia	20,4	211	1,51	0,15	47,9	23,3	253
7.	5 Z.	średnia	65,0	699 *	0,19	0,09	277 *	27,8	324
8.		suma ładunków frakcji I–VII	80,0	600 *	0,29	39,5	314 *	43,1	345
9.	6 Z.	średnia	14,2	196	<0,010	<0,02	97,3	11,1	199
10.	Wartość określona w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395)	dla grupy I	200	500	2	150	200	200	–
11.	Wartość określona w poprzednio obowiązującym RMŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi	dla grupy II, podgrupa gruntów II-1	100	300	2	100	100	150	–
12.	Wartość określona w poprzednio obowiązującym RMŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi		150	300	4	100	100	150	–

 – wartość przekroczona w stosunku do wartości określonej w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395)

* – wartość przekroczona w stosunku do poprzednio obowiązującego RMŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi

W glebach punktu 2 Z. stwierdzono najwyższą (spośród wszystkich badanych gleb ze Zdieszowic) całkowitą – ilościową zawartość miedzi ($158 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) i niklu ($0,89 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), w glebach punktu 3 Z. najwyższą całkowitą – ilościową zawartość chromu ($37,6 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) i manganu ($452 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), w glebach punktu 4 Z. najwyższą całkowitą – ilościową zawartość kadmu ($1,51 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), a w glebach punktu 5 Z. najwyższą całkowitą – ilościową zawartość cynku ($699 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) i ołowiu ($277 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$).

W glebach punktu 1 Z. stwierdzono najniższą spośród wszystkich badanych gleb zawartość miedzi ($8,85 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), cynku ($80,8 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) i ołowiu ($17,1 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), natomiast w glebach punktu 6 Z. najniższą zawartość pozostałych metali, tj. kadmu ($<0,010 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$, taką samą wartość oznaczono w glebach punktu 3 Z.), niklu ($<0,02 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), chromu ($11,1 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$) i manganu ($199 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$).

Szeregi koncentracji metali oznaczonych w glebach ze Zdieszowic, w poszczególnych punktach pomiarowo-kontrolnych, tj.:

gleby punktu 1 Z.: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

gleby punktu 2 Z.: Mn>Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>Cd

gleby punktu 3 Z.: Mn>Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd

gleby punktu 4 Z.: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

gleby punktu 5 Z.: Zn>Mn>Pb>Cu>Cr>Cd>Ni

gleby punktu 6 Z.: Mn>Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd

W glebach punktów 1 Z., 4 Z. i 5 Z. najmniej oznaczono niklu (odpowiednio $0,03 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$, $0,15 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$ i $0,09 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$), natomiast w glebach punktów 2 Z., 3 Z. i 6 Z. najmniej oznaczono kadmu (odpowiednio $0,19 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$ oraz $<0,010 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$). Dla gleb punktu 1 Z. i 4 Z. oraz 3 Z. i 6 Z. szeregi zależności są jednakowe. W glebach punktów 1 Z. i 4 Z. najwięcej oznaczono manganu, następnie cynku, ołowiu, chromu, miedzi, kadmu i niklu, natomiast w glebach punktów 3 Z. i 6 Z. podobnie jak w ww. punktach najwięcej oznaczono manganu, następnie cynku i ołowiu, a w dalszej kolejności miedzi, chromu, niklu i kadmu. Porównując zawartości poszczególnych metali w glebach punktów 1 Z. i 4 Z. (takie same szeregi koncentracji metali) można stwierdzić, że w glebach punktu 4 Z. oznaczono ponad 2 razy więcej miedzi, 2,6 razy więcej cynku, 6,5 razy więcej kadmu, 5 razy więcej niklu, 2,8 razy więcej ołowiu i 2 razy więcej chromu. Z kolei porównując zawartość metali w glebach punktów 3 Z. i 6 Z. (takie same szeregi koncentracji metali) można stwierdzić, że w glebach punktu 3 Z. oznaczono 6 razy więcej miedzi, ponad 2 razy więcej cynku i manganu oraz 3 razy więcej chromu.

Porównując wyniki zawartości metali w glebach ze Zdieszowic z ich zawartościami w glebach z Nowej Huty zaobserwowano, że zawartość Cu, Cr, Zn i Pb w glebie ze Zdieszowic jest wyższa, natomiast zawartość pozostałych metali (Cd i Mn) jest niższa.

Tabela 8. Zawartość metali w glebach zanieczyszczonych przez przemysł koksowniczy

Lp.	Obszar badawczy	Zawartość metalu [mg/kg _{s.m.}]					
		Mn	Zn	Pb	Cd	Cu	Cr
1.	Koksownia Przyjaźń S.A. w Dąbrowie Górniczej (badania własne)	814	669	136	4,00	10,6	18,2
2.	ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdziezowicach (badania własne)	335	304	135	0,39	64,9	30,3
3.	ArcelorMittal Poland Oddział w Zdziezowicach (Rachwał, Magiera, Wawer, 2015)	140	35,9	45,4	0,4	9,2	2,2
4.	Górny Śląsk (Koksowania w Zabrze i Bytomiu –odl. pomiędzy nimi ok. 2 km) (Rachwał, Magiera, Wawer, 2015)	536,1	509	149,3	3,5	16,6	4,9
5.	Nowa Huta (obszar znajduje się na wschód od Krakowa) wokół dużego kompleksu metalurgicznego, Nowa Huta, w tym huty i Koksowni ArcelorMittal Poland Oddział w Krakowie (Rachwał, Magiera, Wawer, 2015)	513,5	166,9	32,2	0,6	16,2	7,3

Porównując średnie zawartości miedzi, cynku, kadmu, niklu i ołowiu w glebach ze Zdziezowic z „naturalnymi” zawartościami tych metali w glebach z obszaru Polski (Terelak i in., 2000) można stwierdzić, że zawartość niklu była niższa w glebach ze wszystkich punktów badawczych, podobnie jak to miało miejsce w glebach z Dąbrowy Górniczej. Ponadto zawartość kadmu w glebach punktów 2 Z., 3 Z., 5 Z. oraz 6 Z. była niższa od „naturalnej” zawartości podanej przez Terelaka i in. (2000). Zawartość miedzi, cynku i ołowiu w glebach ze Zdziezowic była wyższa od „naturalnych” zawartości tych metali w glebach z obszaru Polski (Terelak i in., 2000).

Tabela 9. Średnia całkowitej zawartości metali ciężkich w glebach ze Zdziezowic oraz zawartość metali w glebach Polski

Lp.	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Zawartość metalu [mg/kg _{s.m.}]				
		Cu	Zn	Cd	Ni	Pb
1.	1 Z.	8,85	80,8	0,23	0,03	17,0
2.	2 Z.	158	140	0,19	0,89	148
3.	3 Z.	86,3	422	0,01	0,24	164
4.	4Z.	20,4	211	1,51	0,15	47,9
5.	5 Z.	65,0	699	0,19	0,09	277
6.	6 Z.	14,2	196	0,01	0,02	97,3
7.	Uznawana za naturalną zawartość metali w glebach Polski (Terelak i in., 2000)	6,5	32,4	0,21	6,2	13,6

– wartość przekroczona

Średnia zawartość oznaczanych pierwiastków w zdecydowanej większości próbek przewyższała poziom „naturalnej” zawartości metali w glebach Polski (Terelak i in., 2000). Tylko w przypadku niklu (we wszystkich próbkach) oraz kadmu (w glebach punktów 2 Z., 3 Z., 5 Z. i 6 Z.) wartości oznaczonych metali w glebach ze Zdziechowic były niższe od wartości naturalnych.

Podsumowanie

Porównując oznaczaną zawartość całkowitą metali w glebach z punktów poboru w Dąbrowie Górniczej oraz w Zdziechowicach, do dopuszczalnych zawartości w glebie i ziemi określonych w aktualnie obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) stwierdza się, że:

- w glebach z Dąbrowy Górniczej, pobranych w punkcie oznaczonym jako 2 D.G. (zlokalizowanym na południowy południowy zachód (SSW) od potencjalnych źródeł emisji, około 980 m od emitorów, tj. po stronie nawietrznej w stosunku do dominujących kierunków wiatru WNW, W, WSW, SW, SSW, ale po stronie zawietrznej w stosunku do emitorów sąsiadującej Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Dąbrowie Górniczej) przekroczona została prawie dwukrotnie zawartość cynku ($1870 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$ – dopuszczalna wartość określona w RMŚ dla tego typu gruntów wynosi $1000 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$);
- w glebach ze Zdziechowic:
 - w punkcie 2 Z. (zlokalizowanym na zachód (W) od potencjalnych źródeł emisji, około 1,4 km od emitorów, tj. po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S) przekroczona została zawartość miedzi ($158 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$ – wartość określona w RMŚ dla tego typu gruntów wynosi $100 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$);
 - w glebach punktów 3 Z. (zlokalizowanym na zachodni północny zachód (WNW) od potencjalnych źródeł emisji, około 1,8 km od emitorów, tj. po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S) i 5 Z. (zlokalizowanym na wschód (E) od potencjalnych źródeł emisji, około 300 m od emitorów, tj. po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru NW, WNW, W, WSW, SW, SSW, S) przekroczona została zawartość cynku (w glebach punktu 3 Z. wyniosła ona $422 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$, natomiast w glebach punktu 5 Z. $699 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$, wartość określona w RMŚ dla tego typu gruntów wynosi $300 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$);
 - we wszystkich analizowanych glebach przekroczona została zawartość ołowiu, która w poszczególnych punktach wynosiła: gleby punktu 2 Z. – $148 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$, 3 Z. – $164 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$ oraz 5 Z. – $277 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$ (wartość określona w RMŚ dla tego typu gruntów wynosi $100 \text{ mg/kg}_{\text{s.m.}}$).

7.3. Zawartość rtęci w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic

Jednym z istotnych zanieczyszczeń środowiska ulegającym bioakumulacji jest rtęć. Metal ten ze względu na dużą lotność nie stanowi zanieczyszczenia regionalnego. Łączna emisja rtęci do środowiska w Polsce wynosi 25,7 Mg/rok (Panasiuk, Głodek, Pacyła, 2012).

Wojnar i Wisz (2006) określili globalną emisję rtęci ze źródeł naturalnych i antropogenicznych na poziomie ok. 4400–7500 Mg/rok. Generalnie emisja naturalna opisywanego metalu jest większa od źródeł antropogenicznych (Gworek, Rateńska, 2009).

W tabeli 10 przedstawiono wyniki badań zawartości rtęci w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic.

Tabela 10. Zawartość rtęci w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic

Lokalizacja	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Hg [mg/kg]	Grupa gruntów określona w RMŚ z dnia 1 września 2016 r.
	gleba 1:1 (torf z piaskiem)	0,024	–
Dąbrowa Górnicza	1 D.G.	0,120	III
	2 D.G.	0,093	
	3 D.G.	0,045	
	4 D.G.	0,104	
	5 D.G.	0,057	
	6 D.G.	0,062	
Wartość określona w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) dla III grupy gruntów			10
Zdzeszowice	1 Z.	0,046	I
	2 Z.	0,207	II (podgrupa gruntów II-1)
	3 Z.	0,152	II (podgrupa gruntów II-1)
	4 Z.	0,126	I
	5 Z.	0,737	II (podgrupa gruntów II-1)
	6 Z.	0,381	II (podgrupa gruntów II-1)
Wartość określona w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395)		dla grupy I	5
		dla grupy II, podgrupa gruntów II-1	2
Wartość określona w poprzednio obowiązującym RMŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi			2

Zawartość rtęci w powierzchniowej warstwie gleb na terenie Dąbrowy Górniczej mieściła się w przedziale od 0,045 mg/kg (gleby punktu 3 D.G.) do 0,120 mg/kg (gleby punktu 1 D.G.), natomiast w glebach ze Zdziechowic zmieniła się w zakresie od 0,046 mg/kg (gleby punktu 1 Z.) do 0,737 mg/kg (gleby punktu 5 Z.). Porównując zawartość całkowitą rtęci w glebach z Dąbrowy Górniczej (zawartość Hg od 0,045 mg/kg do 0,120 mg/kg) oraz ze Zdziechowic (zawartość Hg od 0,046 mg/kg do 0,737 mg/kg) do dopuszczalnej zawartości w glebie i ziemi określonych w aktualnie obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) stwierdza się, że w badanych glebach zawartość rtęci była znacznie niższa od wartości określonej w ww. rozporządzeniu (dla gruntów grupy I – 5 mg/kg, grupy II, podgrupa gruntów II – 1–2 mg/kg oraz dla grupy 3 – 10 mg/kg).

Przeglądowe badania geochemiczne przeprowadzone na terenie całego kraju pozwoliły oszacować zawartość rtęci w glebach Polski na poziomie od <0,05 do 7,55 mg/kg (Lis, Piaseczna 1995). Badania przeprowadzone w ramach międzynarodowego projektu FOREGS ustaliły przeciętną zawartość rtęci w glebach Polski, dla terenów o różnym użytkowaniu, na poziomie 0,017 mg/kg (Salminen, 2005). Uzyskane wyniki badań zawartości rtęci w glebach Dąbrowy Górniczej i Zdziechowic mieszczą się w zakresie wartości określonych dla gleb Polski (Lis, Piaseczna, 1995), ale są wyższe od wartości uzyskanych dla opisywanych obszarów w ramach projektu FOREGS (zawartość rtęci w glebach Dąbrowy Górniczej i Zdziechowic wynosi od 0,040 do 0,030 mg/kg). Rozbieżność może wynikać z upływu 10 lat, a tym samym zwiększenia stopnia zanieczyszczenia gleb (Piaseczna, 2014).

W ramach projektu GEMAS (GEochemical Mapping of Agricultural Soils and Grazing Lands in Europe) określono zawartość rtęci w glebach trwałych użytków zielonych oraz pól uprawnych na terenie Polski na poziomie 0,02 mg/kg, a w regionie śląsko-krakowskim 0,026–0,052 mg/kg (Piaseczna, 2014).

W badanych glebach z Dąbrowy Górniczej (poza glebami punktu 3 D.G.) zawartość rtęci jest wyższa od wartości określonych w ramach ww. projektu GEMAS (Piaseczna, 2014).

Szczegółowe badania dotyczące zawartości rtęci w glebach regionu śląsko-krakowskiego umożliwiły wyznaczenie dla opisywanego metalu regionalnego tła geochemicznego wynoszącego <0,05 mg/kg wraz z granicami anomalii (>0,40 mg/kg, maks. 2,36 mg/kg na terenie obiektów huty ArcelorMittal, zakładów chemicznych w pobliżu oczyszczalni ścieków huty i składowiska żużla Lipówka). Prowadzone od 1999 r. na zlecenie Ministra Środowiska systematycznie badania geochemiczne w ramach projektu *Szczegółowa Mapa Geochemiczna Górnego Śląska 1:25 000* (SMGGOE) pozwoliły określić obszary najbardziej zanieczyszczone rtęcią, wśród których wymieniono teren Dąbrowy Górniczej. Zawartość rtęci dla Dąbrowy Górniczej mieściła się w zakresie od <0,05 do 7,20 mg/kg (dla 1332 prób gleby). Uzyskane wyniki badań własnych zawarto-

ści rtęci w glebach w pobliżu Koksowni Przyjaźń są wyższe od wyznaczonego tła geochemicznego dla opisywanego metalu, poza glebami punktu 3 D.G. (zawartość Hg – 0,45 mg/kg) i jednocześnie mieszczą się w zakresie wartości wyznaczonych dla Dąbrowy Górniczej. Zanieczyszczenie rtęcią gleb regionu śląsko-krakowskiego ma podłoże naturalne oraz antropogeniczne. Pierwszym z wymienionych są wychodnie dolomitów kruszonośnych zawierające rudy cynku i ołowiu, procesy wietrzenia i erozji. Czynniki antropogeniczne to przede wszystkim spalanie węgla w energetyce, górnictwo, przetwórstwo i hutnictwo rud metali (Piaseczna, 2014).

Porównując uzyskane wyniki zawartości rtęci w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdziechowic z wartościami określonymi dla gleb piaszczystych – 0,02–0,15 mg/kg_{s.m.}, średnia 0,05 mg/kg_{s.m.} (Kabata-Pendias, Pendias, 1999) stwierdzono, że w badanych glebach wartości te były wyższe.

W powierzchniowej warstwie gleb w Europie zawartość rtęci wynosi 0,037 mg/kg (Salminen, 2005). Porównując zawartość rtęci w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdziechowic z wartością określoną dla powierzchniowej warstwy gleb w Europie (0,037 mg/kg – Salminen, 2005), stwierdza się, że we wszystkich glebach wartość ta była wyższa i wahała się w zakresie od 0,045 mg/kg (gleby punktu 3 D.G.) do 0,737 mg/kg (gleby punktu 5 Z.).

7.4. Formy występowania metali ciężkich – zawartość jakościowa w glebach

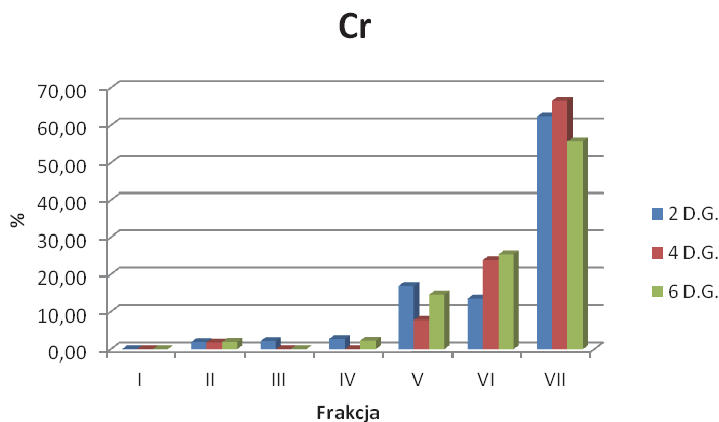
Pyły z Koksowni w Dąbrowie Górniczej wynoszone są max na odległość 6 km (max wysokość komina – 120 m), natomiast w Zdziechowicach max na odległość 9 km (max wysokość komina – 180 m).

Przy ocenie zagrożenia dla środowiska spowodowanego metalami ciężkimi bardzo ważne jest określenie form w jakich występują one w fazie stałej gleby oraz ich potencjalnej rozpuszczalności/biodostępności (Gworek i wsp., 2007, 2006; Karczewska, 2002; Mocek i wsp., 1997; Tack i Verloo, 1995; Ross, 1994; Förstner, 1993; Mocek, 1989; Brümmer, 1986). Formy występowania metali ciężkich można określić stosując metody sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej (Karczewska, 2002; Morera i wsp., 2001). Istnieje wiele metod ekstrakcji sekwencyjnej, a wyodrębnione w nich frakcje zdefiniowane są umownie (Kersten i Förstner, 1995; Zeien i Brümmer, 1989; Tessier i wsp., 1979 i in.). Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna metali pozwala uzyskać informację nt. prawdopodobieństwa ww. zmian rozpuszczalności metali, a tym samym ich bioprzyswajalności, w wyniku zachodzących przemian w środowisku. Wielu innych autorów, w tym m.in. Cajuste i wsp. (2000), Allen (1997), Kennedy (1997), Quevauviller i wsp. (1993) oraz Zein i Brümmer (1991) wskazuje, że stosowanie sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej pozwala przewidzieć krótko- i długoterminowe zmiany ruchliwości metali ciężkich w glebach, a tym samym potencjalne zagrożenie dla środowiska.

Analizę jakościową, tj. formy występowania metali ciężkich w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic, oznaczono w tych punktach, w których stwierdzono nie tylko najwyższą ich całkowitą zawartość, ale także przekroczenia zawartości określone w aktualnie obowiązującym RMŚ – punkt 2 D.G. oraz 2, 3 i 5 Z. i w poprzednim RMŚ (obowiązującym w trakcie prowadzenia badań) – punkt 4 i 6 D.G.

7.4.1. Formy występowania metali ciężkich – zawartość jakościowa w glebach na obszarze oddziaływania Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. – Dąbrowa Górnicza

Procentowy udział Cr we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Dąbrowa Górnicza



Rysunek 2. Procentowy udział chromu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy chromu:

– w glebach punktu 2 D.G. oznaczono we frakcji VII (62,43% sumarycznej zawartości frakcji I–VII) stanowiącej w metodzie Brümmera tzw. pozostałość. Niższe ilości oznaczono we frakcji V (17,03% – ponad 3,6 razy mniej w stosunku do frakcji VII) i VI (13,58% – 4,6 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości). We frakcji IV chromu oznaczono ponad 22,5 razy mniej w porównaniu do frakcji VII (2,77% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), we frakcji III oznaczono go ponad 28 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości (2,23%), natomiast we frakcji II chromu oznaczono prawie 32 razy mniej w porównaniu do zawartości oznaczonej we frakcji VII (1,96% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). We frakcji I chrom występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

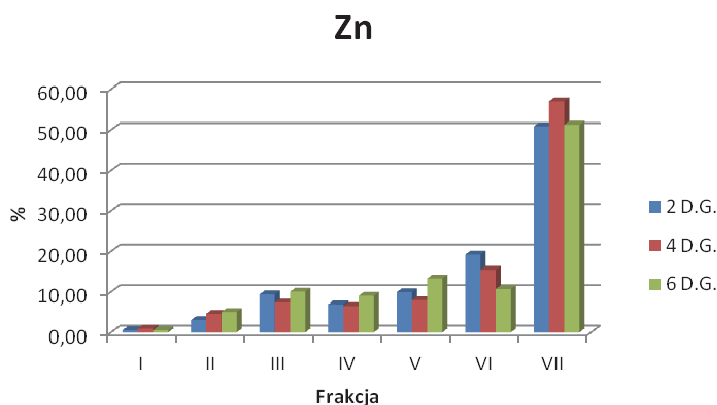
– w glebach punktu 4 D.G. (podobnie jak w glebach punktu 2 D.G.) oznaczono we frakcji VII (66,47% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Znacznie niższą ilość chromu (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcji VI (23,87% – ponad 2,7 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), V (7,85% – ponad 8,4 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i II (1,81% – ponad 36,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). We frakcji I, III i IV ilość oznaczonego chromu była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

– w glebach punktu 6 D.G. (podobnie jak w opisanych powyżej glebach punktu 2 D.G. i 4 D.G.) oznaczono we frakcji VII (55,63% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższą ilość chromu (w porównaniu do zawartości we frakcji VII) oznaczono we frakcji VI (25,44% – ponad 2,1 razy mniej w porównaniu do frakcji VII), V (14,67% – ponad 3,7 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości), IV (2,29% – ponad 24,2 razy mniej w porównaniu do zawartości oznaczonej we frakcji VII) i II (1,98% – ponad 28,1 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). We frakcji I i III chrom występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody.

Podsumowanie (Cr) Dąbrowa Górnicza

Sekwencyjna analiza chemiczna Cr w glebach pobranych z punktów 2, 4 i 6 wskazuje, iż jest on głównie wiązany w pozostałości (frakcja VII) – 62,43%; 66,47%; 55,63% – czyli całkowicie niedostępny dla środowiska, kolejno występuje w połączeniach z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) (13,58%; 23,87%; 25,44%) oraz w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 17,03%; 7,85%; 14,67% również słabo dostępnych dla środowiska. Chrom tylko w ilości (do max) 2,77% występuje we frakcjach biodostępnych.

Procentowy udział Zn we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Dąbrowa Górnicza



Rysunek 3. Procentowy udział cynku we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy cynku:

– w glebach punktu 2 D.G. oznaczono we frakcji VII (50,86% sumarycznej zawartości frakcji I–VII) stanowiącej w metodzie Brümmerra tzw. pozostałość. Niższe ilości oznaczono (w sekwencji malejącej) we frakcjach: VI (19,21% – ponad 2,6 razy mniej w stosunku do frakcji VII), V (9,94% – ponad 5,1 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i III (9,41% – ponad 5,4 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). We frakcji IV cynku oznaczono ponad 7,3 razy mniej (6,94% sumarycznej zawartości frakcji I–VII) w porównaniu do frakcji VII, natomiast we frakcji II oznaczono go ponad 16,4 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości (3,09% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). We frakcji I cynku oznaczono ponad 92,2 razy mniej (0,55% sumarycznej zawartości frakcji I–VII) w porównaniu do najwyższej zawartości oznaczonej we frakcji VII;

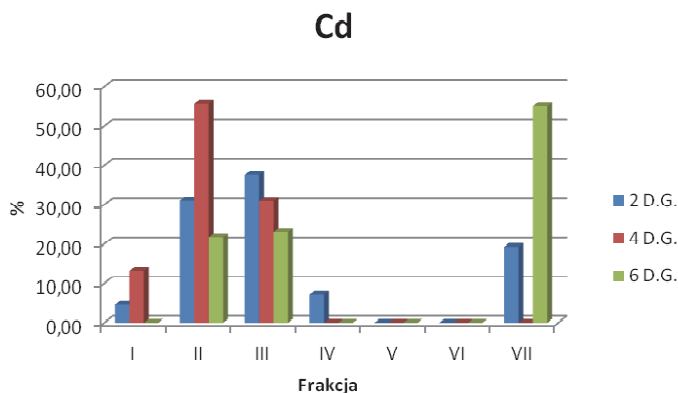
– w glebach punktu 4 D.G. (podobnie jak w glebach punktu 2 D.G.) oznaczono we frakcji VII (57,02% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Znacznie niższą ilość cynku (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcji VI (15,49% – ponad 3,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), V (7,99% – ponad 7,1 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości), III (7,43% – ponad 7,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII) i IV (6,51% – ponad 8,7 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości). Ponad 12,3 razy mniej cynku (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono we frakcji II (4,62% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), a ponad 60,4 razy mniej we frakcji I (0,55% sumarycznej zawartości frakcji I–VII);

– w glebach punktu 6 D.G. (podobnie jak w opisanych powyżej glebach punktu 2. D.G. i 4 D.G.) oznaczono we frakcji VII (51,27% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższą ilość cynku w sekwencji malejącej oznaczono we frakcjach: V (13,31% – ponad 3,8 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości), VI (10,71% – ponad 4,7 razy mniej w porównaniu do frakcji VII), III (10,06% – ponad 5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i IV (9,05% – ponad 5,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). Ponad 10 razy mniej (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono cynku we frakcji II (5,06% sumarycznej zawartości frakcji I–VII) oraz prawie 94 razy mniej we frakcji I (0,55%).

Podsumowanie (Zn) Dąbrowa Górnicza

Sekwencyjna analiza chemiczna Zn w glebach pobranych z punktów 2, 4 i 6 wskazuje, iż jest on głównie wiązany w pozostałości (frakcja VII) – 50,86%; 57,02%; 51,27% – czyli całkowicie niedostępny dla środowiska, kolejno występuje w połączeniach z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) – 19,21%; 15,49%; 10,71%, w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 9,94%; 7,99%; 13,31% oraz w połączeniach z materią organiczną (frakcja IV) – 6,94%; 6,51%; 9,05% również słabo dostępne dla środowiska. Cynk w połączeniu z tlenkami manganu (formy biodostępne dla środowiska) oznaczono w ilości 9,41%; 7,43%; 10,06%.

Procentowy udział Cd we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Dąbrowa Górnicza



Rysunek 4. Procentowy udział kadmu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy kadmu:

– w glebach punktu 2 D.G. oznaczono we frakcji III – metale związane z tlenkami manganu (37,67% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Nieco mniejszą ilości oznaczono we frakcji II (31,08% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższe ilości w sekwencji malejącej oznaczono we frakcjach: VII (19,26% – prawie 2 razy mniej w porównaniu do zawartości oznaczonej we frakcji III), IV (7,26% – ponad 5,1 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości Cd oznaczonej we frakcji III) oraz we frakcji I (4,73% – prawie 8 razy mniej w porównaniu do zawartości oznaczonej we frakcji III). We frakcji V i VI kadm występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

– w glebach punktu 4 D.G. oznaczono we frakcji II metale wymienne (55,70% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższe ilości opisywanego metalu oznaczono w we frakcji III (31,01% – ponad 1,8 raza mniej w porównaniu do zawartości we frakcji II) oraz we frakcji I (13,28% – ponad 4,1 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości). We frakcjach: IV, V, VI i VII oznaczona zawartość kadmu była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

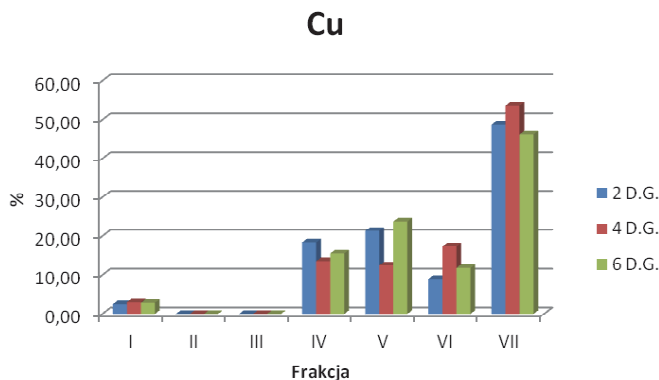
– w glebach punktu 6 D.G. oznaczono we frakcji VII (55,10% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższe ilości kadmu oznaczono we frakcji III (23,12% – ponad 2,3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII) oraz we frakcji II (21,78% – ponad 2,5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości). We frakcjach: I, IV, V i VI oznaczona zawartość kadmu była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody.

Podsumowanie (Cd) Dąbrowa Górnicza

Sekwencyjna analiza chemiczna Cd w glebach pobranych z punktów 2 i 4 (gleby o odczynie obojętnym) wskazuje, iż występuje on głównie w formach biostępnych dla środowiska, jako sole metali łatwo rozpuszczalnych (frakcja I)

– 4,73%; 13,28%; metale wymienne (frakcja II) – 31,08%; 55,70% oraz w połączeniu z tlenkami manganu (frakcja III) – 37,67%; 31,01%. Natomiast w glebach punktu 6 (również o odczynie obojętnym) największą ilość kadmu oznaczono w pozostałości (frakcja VII) – 55,10%, jako całkowicie niedostępny dla środowiska, w formach biodostępnych oznaczono go jako metale wymienne (frakcja II) w ilości 21,78% oraz w połączeniach z tlenkami manganu (frakcja III) – 23,12%.

Procentowy udział Cu we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Dąbrowa Górnicza



Rysunek 5. Procentowy udział miedzi we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy miedzi:

– w glebach punktu 2 D.G. oznaczono jako pozostałość (frakcja VII) – 48,81% sumarycznej zawartości frakcji I–VII. Niższe ilości oznaczono (w sekwencji malejącej) we frakcjach: V (21,35% – ponad 2 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), IV (18,41% – ponad 2,6 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i VI (9,00% – ponad 5 razy mniej w porównaniu na zawartości oznaczonej we frakcji VII). We frakcji I miedzi oznaczono 20 razy mniej w porównaniu do frakcji VII (2,44% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). We frakcji II i III miedź występuje w ilości poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

– w glebach punktu 4 D.G. (podobnie jak w glebach punktu 2 D.G.) oznaczono we frakcji VII (53,67% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), a we frakcji II i III ilość oznaczonej miedzi występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody. Znacznie mniejszą ilość miedzi (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcji VI (17,36% – ponad 3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), IV (13,58% – prawie 4 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i V (12,47% – ponad 4 razy mniej w porównaniu do frakcji VII). Ponad 18 razy mniej miedzi (w stosunku do frakcji VII) oznaczono we frakcji I (2,92% sumarycznej zawartości frakcji I–VII);

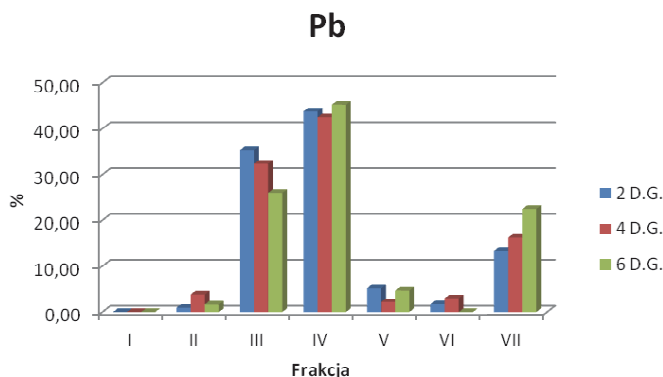
– w glebach punktu 6 D.G. (podobnie jak w opisanych powyżej glebach punktu 2. D.G. i 4 D.G.) oznaczono we frakcji VII (46,19% sumarycznej zawartości

frakcji I–VII), a we frakcji II i III ilość oznaczonej miedzi występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody. Podobnie jak w przypadku gleb punktu 2 D.G. mniejszą ilość miedzi (w stosunku do frakcji VII) oznaczono we frakcji V (23,74% – prawie 2 razy mniej Cu), IV (15,51% – prawie 3 razy mniej Cu) i VI (11,78% – prawie 4 razy mniej Cu w porównaniu do zawartości oznaczonej we frakcji VII). Ponad 16,6 razy mniej Cu (w stosunku do frakcji VII) oznaczono we frakcji I (2,78%).

Podsumowanie (Cu) Dąbrowa Górnicza

Sekwencyjna analiza chemiczna Cu w glebach pobranych z punktów 2, 4 i 6 wskazuje, iż jest ona głównie wiązana w pozostałości (frakcja VII) – 48,81%; 53,67%; 46,19% – czyli całkowicie niedostępna dla środowiska, kolejno występuje w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 21,35%; 12,47%; 23,74%, z materią organiczną (frakcja IV) – 18,41%; 13,58%; 15,51% oraz w połączeniach z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) również słabo dostępne dla środowiska (9,00%; 17,36%; 11,78%). Miedź tylko w ilości (do max) 2,92% występuje we frakcjach biodostępnych.

Procentowy udział Pb we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Dąbrowa Górnicza



Rysunek 6. Procentowy udział ołowiu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy ołowiu:

– w glebach punktu 2 D.G. oznaczono we frakcji IV – metali związanych z materią organiczną (43,75% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższą ilość oznaczono we frakcji III (35,28%). We frakcji VII stanowiącej w metodzie Brümmera pozostałość ołowiu oznaczono 3,3 razy mniej w porównaniu do frakcji IV (13,24% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), natomiast we frakcji V oznaczono go ponad 8,5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości (5,14% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Znacznie niższe ilości opisywanego metalu oznaczono we frakcji VI (1,67% – ponad 26,1 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji IV) oraz we frakcji II (0,91% – prawie 48 razy mniej w porównaniu do frakcji IV). We frakcji I ołów występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

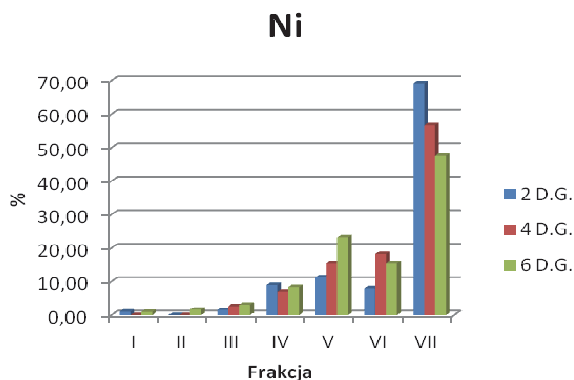
– w glebach punktu 4 D.G. (podobnie jak w glebach punktu 2 D.G.) oznaczono we frakcji IV (42,49% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), a we frakcji I ilość oznaczonego ołowiu była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody. Znacznie niższe ilości tego metalu (w porównaniu do frakcji IV) oznaczono we frakcji III (32,34% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), oraz VII (16,23% – ponad 2,6 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości). Znacznie niższe ilości opisywanego metalu oznaczono we frakcjach: II (3,81% – ponad 11 razy mniej w porównaniu do frakcji IV), VI (2,98% – ponad 14,2 razy mniej w porównaniu do frakcji IV) oraz V (2,15% – ponad 19,8 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości oznaczonej we frakcji IV);

– w glebach punktu 6 D.G. (podobnie jak w opisanych powyżej glebach punktu 2. D.G. i 4 D.G.) oznaczono we frakcji IV (45,25% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Ponad połowę mniej ołowiu oznaczono we frakcji VII stanowiącej w metodzie Brümmera tzw. pozostałość (22,49% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Znacznie niższe ilości opisywanego metalu, w sekwencji malejącej oznaczono we frakcjach: III (26% – ponad 1,7 raza mniej w porównaniu do frakcji IV), V (4,65% – ponad 9,7 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) oraz we frakcji II (1,61% – ponad 28 razy mniej w porównaniu do frakcji IV). We frakcji I i VI ołów występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody.

Podsumowanie (Pb) Dąbrowa Górnicza

Sekwencyjna analiza chemiczna Pb w glebach pobranych z punktów 2, 4 i 6 o odczynie obojętnym, wskazuje, iż jest on głównie wiązany przez materię organiczną (frakcja IV) – 43,75%; 42,49%; 45,45%, a zatem jest słabo dostępny dla środowiska, kolejno wiązany jest z tlenkami manganu (frakcja III) – 35,28%; 32,34%; 26,00%, tj. w połączeniach biodostępnych. Jednocześnie stosunkowo wysoki udział tego metalu stanowiła tzw. pozostałość (frakcja VII) – 13,24%; 16,23%; 22,49% całkowicie niedostępna dla środowiska.

Procentowy udział Ni we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Dąbrowa Górnicza



Rysunek 7. Procentowy udział niklu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy niklu:

– w glebach punktu 2 D.G. oznaczono we frakcji VII (69,19% sumarycznej zawartości frakcji I–VII) stanowiącej w metodzie Brümmerra tzw. pozostałość. Niższe ilości oznaczono (w sekwencji malejącej) we frakcjach: V (11,29% – ponad 6,1 razy mniej w stosunku do frakcji VII), IV (8,99% – ponad 7,7 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i VI (8,00% – ponad 8,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). We frakcji I niklu oznaczono 70 razy mniej w porównaniu do frakcji VII (0,99% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), natomiast we frakcji III oznaczono go ponad 45 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości (1,54% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). We frakcji II nikiel występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

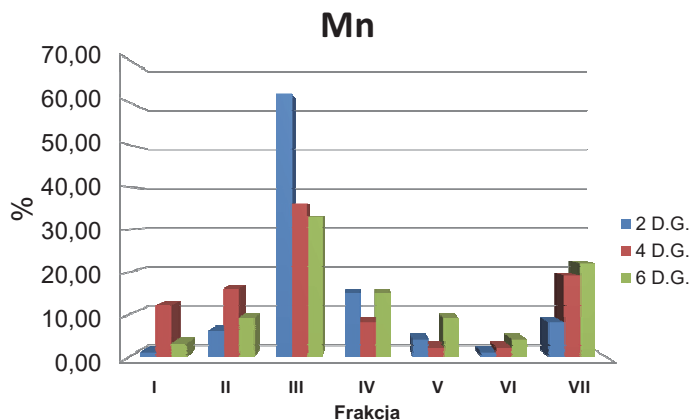
– w glebach punktu 4 D.G. (podobnie jak w glebach punktu 2 D.G.) oznaczono we frakcji VII (56,68% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), a we frakcji I i II ilość oznaczonego niklu była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody. Znacznie niższą ilość niklu (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcji VI (18,25% – ponad 3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), V (15,35% – ponad 3,6 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i IV (7,09% – 8 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). Ponad 21,5 razy mniej niklu (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono we frakcji III (2,64% sumarycznej zawartości frakcji I–VII);

– w glebach punktu 6 D.G. (podobnie jak w opisanych powyżej glebach punktu 2. D.G. i 4 D.G.) oznaczono we frakcji VII (47,54% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Podobnie jak w przypadku gleb punktu 4 D.G. niższą ilość niklu (w porównaniu do zawartości we frakcji VII) oznaczono we frakcji V (23,19% – ponad 2 razy mniej w porównaniu do frakcji VII), VI (15,32% – ponad 3 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i IV (8,36% – ponad 5,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). Ponad 29,7 razy mniej (1,60% sumarycznej zawartości frakcji I–VII) oznaczono niklu we frakcji II oraz ponad 51,6 razy mniej we frakcji I (0,92% sumarycznej zawartości frakcji I–VII).

Podsumowanie (Ni) Dąbrowa Górnicza

Sekwencyjna analiza chemiczna Ni w glebach pobranych z punktów 2, 4 i 6 wskazuje, iż jest on głównie wiązany w pozostałości (frakcja VII) – 69,19%; 56,68%; 47,54% – czyli całkowicie niedostępny dla środowiska, kolejno występuje w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 11,29%; 15,35%; 23,19% oraz w połączeniach z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) – 8,00%; 18,25%; 15,32%, również słabo dostępne dla środowiska. Nikiel tylko w ilości (do max) 3,07% występuje we frakcjach biodostępnych.

Procentowy udział Mn we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Dąbrowa Górnicza



Rysunek 8. Procentowy udział manganu we frakcjach I–VII, w glebach z Dąbrowy Górniczej (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy manganu:

– w glebach punktu 2 D.G. oznaczono we frakcji III (62,78% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższe ilości oznaczono (w sekwencji malejącej) we frakcjach: IV (15,92% – ponad 3,9 razy mniej w stosunku do frakcji III), VII (7,96% – ponad 7,8 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i II (6,38% – ponad 9,8 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji III). We frakcji V manganu oznaczono prawie 14 razy mniej w porównaniu do frakcji III (4,51% sumarycznej zawartości frakcji I–VII), natomiast we frakcji I i VI nieco ponad 1% (odpowiednio frakcja I – 1,29% – tj. ponad 48,7 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji III, oraz we frakcji VI – 1,17%, tj. ponad 53,4 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości);

– w glebach punktu 4 D.G. (podobnie jak w glebach punktu 2 D.G.) oznaczono we frakcji III (37,22% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższą ilość manganu w sekwencji malejącej oznaczono we frakcji VII (19,82% – ponad 1,8 raza mniej w porównaniu do zawartości we frakcji III), II (16,10% – ponad 2,3 razy mniej do najwyższej zawartości tego metalu), I (13,82% – ponad 2,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji III) oraz IV (8,23% – ponad 4,5 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji III). Znacznie niższą ilość opisywanego metalu oznaczono we frakcji V (2,47% – ponad 15 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji III) oraz we frakcji VI (2,34% – ponad 15,8 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości, tj. frakcji III);

– w glebach punktu 6 D.G. (podobnie jak w opisanych powyżej glebach punktu 2. D.G. i 4 D.G.) oznaczono we frakcji III (34,17% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższą ilość manganu (w porównaniu do zawartości we frakcji III) oznaczono we frakcji VII (22,84% – 1,5 raza mniej w porównaniu do frakcji

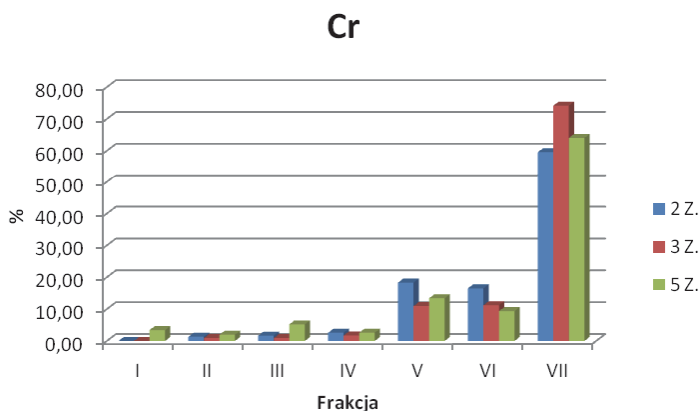
III), IV (15,51% – 2,2 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości). Ponad 3 razy mniej opisywanego metalu oznaczono we frakcji II (10,33% sumarycznej zawartości frakcji I–VII) i V (10,15% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). We frakcji VI manganu oznaczono ponad 8,6 razy mniej w porównaniu do frakcji III (3,97% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Najniższą ilość opisywanego pierwiastka w glebach punktu 6 D.G. oznaczono we frakcji I (3,04% – ponad 11,2 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości oznaczonej we frakcji III).

Podsumowanie (Mn) Dąbrowa Górnicza

Sekwencyjna analiza chemiczna Mn w glebach pobranych z punktów 2, 4 i 6 o odczynie obojętnym wskazuje, iż występuje on głównie jako tlenki manganu (frakcja III) – 62,78%; 37,22%; 34,17% – czyli biodostępny dla środowiska.

7.4.2. Formy występowania metali ciężkich – zawartość jakościowa w glebach na obszarze oddziaływania Koksowni ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzeszowicach

Procentowy udział Cr we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Zdzeszowice



Rysunek 9. Procentowy udział chromu we frakcjach I–VII w glebach ze Zdzeszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy chromu:

– w glebach punktu 2 Z. oznaczono we frakcji VII (stanowiącej pozostałość w metodzie Brümmera – 59,57%). Znacznie niższą ilość chromu (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: V (18,33% – ponad 3,2 razy mniej), VI (16,53% – ponad 3,6 razy mniej), III (2,58% – ponad 23 razy mniej), II (1,68% – ponad 35,4 razy mniej) oraz we frakcji I (1,31% – ponad 45,4 razy mniej). We frakcji I chrom występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

– w glebach punktu 3 Z. oznaczono we frakcji VII (74,18%). Niższe ilości chromu oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: VI (11,22% – ponad 6,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), V (10,97% – ponad 6,7 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) oraz we frakcji IV (1,75% – 42,3 razy więcej w porównaniu do najwyższej zawartości). We frakcji II i III oznaczono po 0,93% chromu, tj. ponad 79,5 razy mniej w porównaniu do frakcji VII. We frakcji I (podobnie jak w glebach punktu 2 Z.) chrom występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

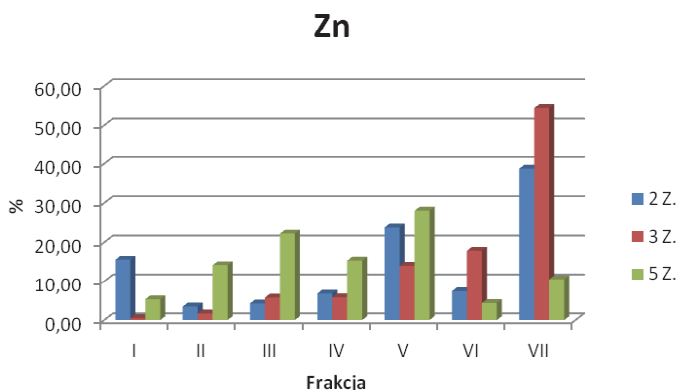
– w glebach punktu 5 Z. oznaczono we frakcji VII (tj. metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza – 64,04%). Niższe ilości tego metalu w sekwencji malejącej oznaczono we frakcjach: V (13,40% – ponad 4,7 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), VI (9,38% – ponad 6,8 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości chromu), III (5,21% – ponad 12,2 razy mniej w porównaniu do frakcji VII), I (3,42% – ponad 18,7 razy mniej w porównaniu do frakcji VII), IV (2,59% – ponad 24,7 razy mniej w porównaniu do frakcji VII) oraz we frakcji II (1,95% – ponad 32,8 razy mniej w porównaniu do frakcji VII).

Podsumowanie (Cr) Zdzeszowice

Sekwencyjna analiza chemiczna Cr w glebach pobranych z punktów 2, 3 i 5 wskazuje, iż jest on także głównie wiązany w pozostałości (frakcja VII) – 59,57%; 74,18%; 64,04% – jako całkowicie niedostępny dla środowiska, kolejno związany jest w połączeniach z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) (16,53%; 11,22%; 9,38%) oraz w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 18,33%; 10,97%; 13,40% również słabo dostępne dla środowiska. Chrom tylko w ilości (do max) 5,21% występuje we frakcjach biodostępnych.

Przeprowadzone badania wskazują na niskie zawartości chromu w glebie w pobliżu zakładów koksowniczych (punkty 2, 4 i 6 D.G. oraz 2, 3 i 5 Z.).

Procentowy udział Zn we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Zdzeszowice



Rysunek 10. Procentowy udział cynku we frakcjach I–VII, w glebach ze Zdzeszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy cynku:

– w glebach punktu 2 Z. oznaczono we frakcji VII (stanowiącej pozostałość w metodzie Brümmera – 38,74%). Znacznie mniejszą ilość cynku (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: V (23,81% – ponad 1,5 raza mniej w porównaniu do frakcji VII), I (15,57% – prawie 2,5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości), VI (7,39% – ponad 5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) i IV (6,79% – ponad 5,5 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). Najniższe ilości cynku oznaczono we frakcji III (4,24% – ponad 9 razy mniej cynku w porównaniu do frakcji VII) oraz we frakcji II (3,45% – ponad 11 razy mniej w porównaniu do frakcji VII);

– w glebach punktu 3 Z. oznaczono we frakcji VII (54,40%). Niższe ilości cynku oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: VI (17,85% – ponad 3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), V (14,02% – prawie 4 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości), we frakcji IV i III (odpowiednio 5,84% i 5,75% – ponad 9 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII) oraz we frakcji IV (7,06% – ponad 8 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). Najniższe ilości cynku oznaczono we frakcji II (1,67% – prawie 33 razy mniej cynku w porównaniu do zawartości we frakcji VII) i I (0,47% – prawie 115 razy mniej w porównaniu do frakcji VII);

– w glebach punktu 5 Z. oznaczono we frakcji V (tj. metale związane z amorficznymi tlenkami żelaza – 28,04%). Niższe ilości tego metalu w sekwencji malejącej oznaczono we frakcjach: III (22,24%), IV (15,35% – prawie 2 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości cynku) oraz II (14,17%). Najniższe ilości cynku oznaczono we frakcji VII (10,53% – ponad 2,5 razy mniej w porównaniu do największego udziału, tj. frakcji VII), frakcji I (5,32% – ponad 5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) oraz we frakcji VI (4,34% – ponad 6 razy mniej w porównaniu do frakcji VII).

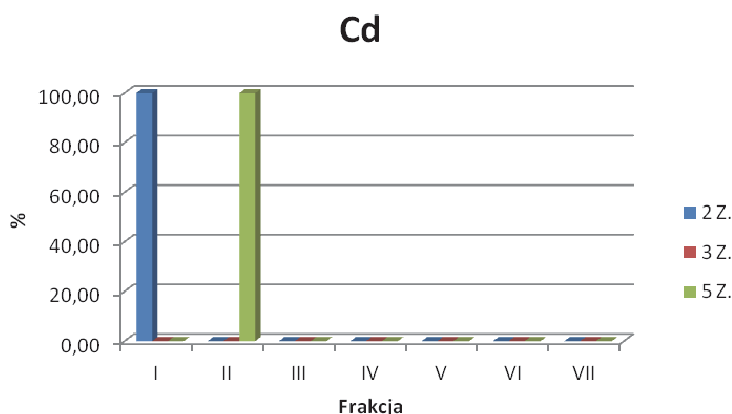
Podsumowanie (Zn) Zdzeszowice

Sekwencyjna analiza chemiczna Zn w glebach pobranych z punktów 2 i 3 wskazuje, iż jest on głównie wiązany w pozostałości (frakcja VII) – 38,74%; 54,40% – jako całkowicie niedostępny dla środowiska, natomiast w glebach punktu 5 o odczynie obojętnym, metal ten w największej ilości oznaczono w połączeniu z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 28,04%. Cynk w glebach ze Zdzeszowic w połączeniach biodostępnych występował w połączeniu z tlenkami manganu (frakcja III) – max gleby punktu 5 Z. – 22,24%; jako metale wymienne (frakcja II) – max gleby punktu 5 Z. – 14,17% oraz jako sole metali łatwo rozpuszczalnych (frakcja I) – max gleby punktu 2 Z. – 15,57%.

Przeprowadzone badania wskazują na wysokie zawartości cynku w glebie w pobliżu zakładów koksowniczych (przekroczenie wartości określonej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu

prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395), w glebach punktów 2 D.G., 3 Z. i 5 Z.).

Procentowy udział Cd we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Zdzeszowice



Rysunek 11. Procentowy udział kadmu we frakcjach I–VII, w glebach ze Zdzeszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy kadmu:

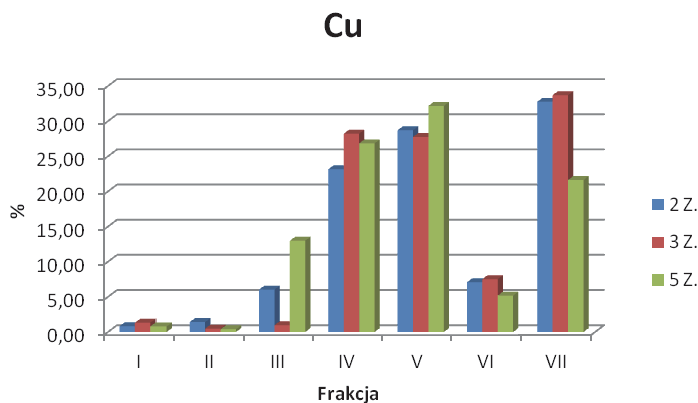
- w glebach punktu 2 Z. oznaczono we frakcji I – metale wymienne (sole metali łatwo rozpuszczalne). W pozostałych frakcjach kadm występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;
- w glebach punktu 3 Z. kadm we wszystkich 7 frakcjach oznaczono poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;
- w glebach punktu 5 Z. oznaczono we frakcji II – specyficznie zaadsorbowanej (metale wymienne). W pozostałych frakcjach kadm występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody.

Podsumowanie (Cd) Zdzeszowice

Sekwencyjna analiza chemiczna Cd w glebach pobranych z punktu 2 o odczynie kwaśnym i 5 o odczynie obojętnym wskazuje, iż występuje on w formach biodostępnych dla środowiska (w glebach punktu 2 we frakcji I – sole metali łatwo rozpuszczalnych, natomiast w glebach punktu 5 we frakcji II – metale wymienne). W glebach punktu 3 o odczynie kwaśnym zawartość kadmu była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody.

Przeprowadzone badania wskazują na niskie zawartości kadmu w glebach w pobliżu zakładów koksowniczych, a ten który oznaczono, w niemal 100% zawarty jest w połączeniach biodostępnych.

Procentowy udział miedzi we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Zdzeszowice



Rysunek 12. Procentowy udział miedzi we frakcjach I–VII, w glebach ze Zdzeszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy miedzi:

– w glebach punktu 2 Z. oznaczono we frakcji VII (stanowiącej pozostałość w metodzie Brümmera – 32,76%). Znacznie niższą ilość miedzi (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: V (28,71%), IV (23,16%), VI (7,08% – ponad 4,6 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII) oraz III (6,04% – ponad 5,4 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości oznaczonej we frakcji VII). Najniższe ilości miedzi oznaczono we frakcji I (0,83% – prawie 40 razy mniej Cu w porównaniu do frakcji VII) oraz we frakcji II (1,42% – ponad 23 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII);

– w glebach punktu 3 Z. oznaczono we frakcji VII (33,70%). Niższe ilości miedzi oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: IV (28,22%), V (27,76%), VI (7,53% – ponad 4,4 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII) oraz we frakcji I (1,32% – ponad 25,5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości oznaczonej we frakcji VII). Najniższe ilości miedzi oznaczono we frakcji II (0,49% – ponad 68,8 razy mniej miedzi w porównaniu do zawartości we frakcji VII) i III (0,98% – ponad 34,4 razy mniej w porównaniu do frakcji VII);

– w glebach punktu 5 Z. oznaczono we frakcji V (tj. metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza – 32,18%). Niższe ilości tego metalu w sekwencji malejącej oznaczono we frakcjach: IV (26,84%), VII (21,62%), III (12,99% – ponad 2,4 razy mniej Cu w porównaniu do zawartości we frakcji V) oraz VI (5,19% – ponad 6,2 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości oznaczonej we frakcji V). Najniższe ilości miedzi oznaczono we frakcji II (0,39% – ponad 82,3 razy mniej Cu w porównaniu do najwyższego udziału,

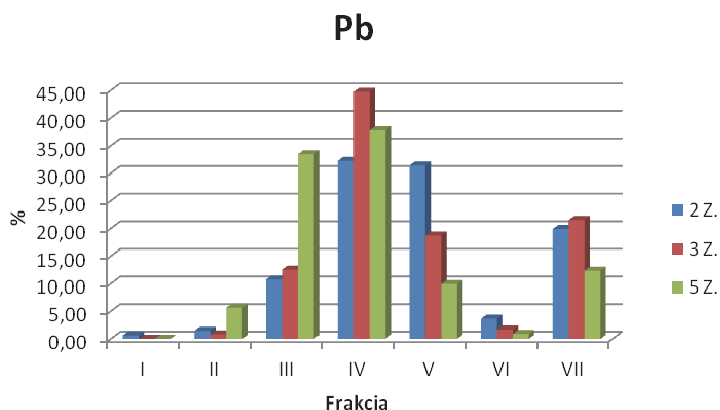
tj. frakcji V) oraz we frakcji I (0,79% – ponad 40,6 razy mniej w porównaniu do frakcji V).

Podsumowanie (Cu) Zdzieszowice

Sekwencyjna analiza chemiczna Cu w glebach pobranych z punktów **2**, **3** i **5** wskazuje, iż jest ona głównie wiązana w pozostałości (frakcja VII) – 32,76%; 33,70%; 21,62% – czyli całkowicie niedostępna dla środowiska, kolejno występuje w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 28,71%; 27,76%; 32,18% oraz z materią organiczną (frakcja IV) – 23,16%; 28,22%; 26,84%. Miedź tylko w ilości (do max) 12,99% występuje we frakcjach biodostępnych.

Przeprowadzone badania wskazują na wysokie zawartości miedzi w glebie w pobliżu zakładów koksowniczych (przekroczenie wartości określonej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w *sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi* (Dz.U. 2016 poz. 1395), w glebach punktów **2 Z.**).

Procentowy udział Pb we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Zdzieszowice



Rysunek 13. Procentowy udział ołowiu we frakcjach I–VII, w glebach ze Zdzieszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy ołowiu:

– w glebach punktu 2 Z. oznaczono we frakcji IV (32,23% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Nieco niższą ilość oznaczono we frakcji V – metali związanych z materią organiczną (31,39%). Niższe ilości opisywanego metalu oznaczono we frakcji VII (19,98% – ponad 1,6 raza mniej w porównaniu do zawartości oznaczonej we frakcji IV) oraz we frakcji III (10,76% – 3 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości, tj. frakcji IV). Znacznie niższą ilość ołowiu (w porównaniu do frakcji IV) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: VI (3,62% – prawie 9 razy mniej w porównaniu do frakcji IV),

II (1,47% – prawie 22 razy mniej w porównaniu do najwyższej procentowej zawartości) i I (0,63% – prawie 51 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji IV);

– w glebach punktu 3 Z. oznaczono we frakcji IV (44,74%). Ponad połowę mniej ołowiu oznaczono we frakcji VII (21,52% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). Niższe ilości ołowiu oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: V (18,72% – ponad 2,3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji IV), III (12,54% – ponad 3,5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) oraz we frakcji VI (1,68% – ponad 26,5 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji IV). We frakcji II ołowiu oznaczono ponad 57,2 razy mniej w porównaniu do najwyższej procentowej zawartości oznaczonej we frakcji IV (0,78% sumarycznej zawartości frakcji I–VII). We frakcji I ołów występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

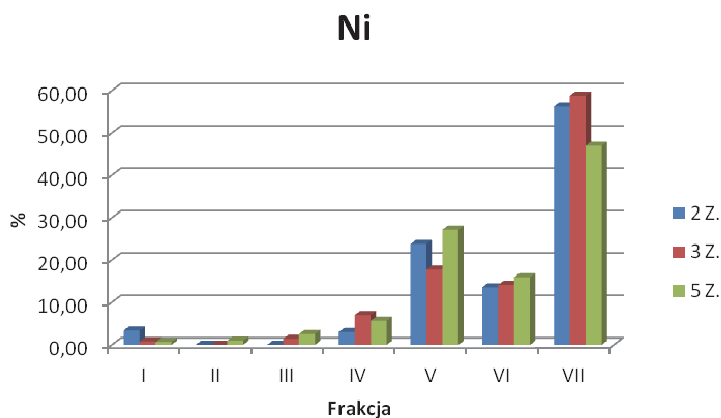
– w glebach punktu 5 Z. (podobnie jak w glebach punktów 2 Z. i 3 Z.) oznaczono we frakcji IV (tj. metale związane z materią organiczną – 37,75%). Porównywalną ilość tego metalu oznaczono we frakcji III (metale związane z tlenkami manganu – 33,46%). Niższe ilości tego metalu w sekwencji malejącej oznaczono we frakcjach: VII (12,35% – ponad 3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji IV), V (9,92% – prawie 4 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości ołowiu) oraz II (5,63% – ponad 6,7 razy mniej w porównaniu do frakcji IV). Znacznie niższą ilość ołowiu oznaczono we frakcji VI (0,89% – ponad 42,5 razy mniej w porównaniu do najwyższego udziału, tj. frakcji IV). We frakcji I (podobnie jak w glebach punktu 3 Z.) ołów oznaczono poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody.

Podsumowanie (Pb) Zdzeszowice

Sekwencyjna analiza chemiczna Pb w glebach pobranych z punktów 2 i 3 (o odczynie kwaśnym) oraz 5 (o odczynie obojętnym) wskazuje, iż jest on głównie wiązany przez materię organiczną (frakcja IV) – 32,23%; 44,75%; 37,75%, a zatem jest słabo dostępny dla środowiska, kolejno wiązany jest z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 31,39%; 18,72%; 9,92% oraz w połączeniach z tlenkami manganu (frakcja III) – 10,76%; 12,54%; 33,46%, tj. w połączeniach biodostępnych. Jednocześnie stosunkowo wysoki udział tego metalu stanowiła tzw. pozostałość (frakcja VII) – 19,89%; 21,52%; 12,35% całkowicie niedostępna dla środowiska.

Przeprowadzone badania wskazują na wysokie zawartości ołowiu w glebach w pobliżu zakładów koksowniczych (przekroczenie wartości określonej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395), w glebach punktów 2 Z., 3 Z. i 5 Z.).

Procentowy udział Ni we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Zdzeszowice



Rysunek 14. Procentowy udział niklu we frakcjach I–VII, w glebach ze Zdzeszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy niklu:

– w glebach punktu 2 Z. oznaczono we frakcji VII (stanowiącej pozostałość w metodzie Brümmera – 56,27%). Znacznie niższą ilość niklu (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: V (23,78% – ponad 2,3 razy mniej w porównaniu do frakcji VII) i VI (13,58% – ponad 4,1 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości). Najniższe ilości niklu oznaczono we frakcji I (3,36% – ponad 16,7 razy mniej niklu w porównaniu do frakcji VII) oraz we frakcji IV (3,02% – ponad 18,6 razy mniej w porównaniu do frakcji VII). We frakcji I i II nikiel występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

– w glebach punktu 3 Z. oznaczono we frakcji VII (58,83%). Niższe ilości niklu oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: V (17,77% – ponad 3,3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), VI (14,15% – ponad 4,1 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) oraz we frakcji IV (7,06% – ponad 8,3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). Najniższe ilości niklu oznaczono we frakcji III (1,40% – prawie 42 razy mniej niklu w porównaniu do zawartości we frakcji VII) i I (0,79% – ponad 74,5 razy mniej w porównaniu do frakcji VII). We frakcji II nikiel występuje poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody;

– w glebach punktu 5 Z. oznaczono we frakcji VII (tj. metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza – 47,00%). Niższe ilości tego metalu w sekwencji malejącej oznaczono we frakcjach: V (27,16% – prawie 2 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), VI (15,94% – prawie 3 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości niklu) oraz IV (5,69% – ponad 8,2 razy

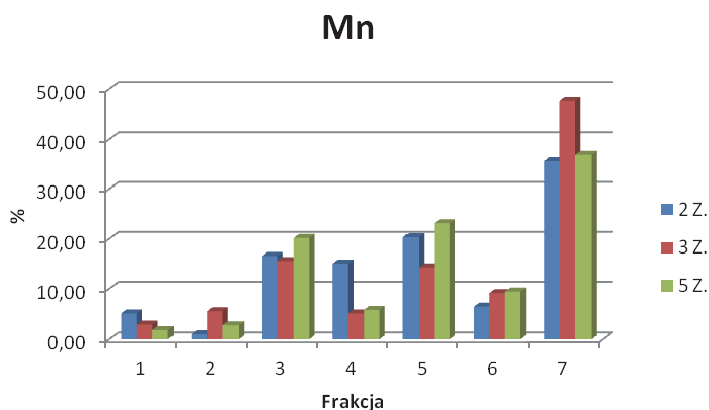
mniej w porównaniu do frakcji VII). Najniższe ilości niklu oznaczono we frakcji III (2,53% – ponad 18,5 razy mniej w porównaniu do najwyższego udziału, tj. frakcji VII), frakcji II (1,01% – ponad 46,4 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) oraz we frakcji I (0,66% – ponad 70,7 razy mniej w porównaniu do frakcji VII).

Podsumowanie (Ni) Zdzeszowice

Sekwencyjna analiza chemiczna Ni w glebach pobranych z punktów 2, 3 i 5 wskazuje, iż jest on głównie wiązany w pozostałości (frakcja VII) – 56,27%; 58,83%; 47,00% – czyli całkowicie niedostępny dla środowiska, kolejno występuje w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 23,78%; 17,77%; 27,16% oraz z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) – 13,58%; 14,15%; 15,94%, również słabo dostępne dla środowiska. Nikiel tylko w ilości (do max) 3,36% występuje we frakcjach biodostępnych.

Przeprowadzone badania wskazują na niskie zawartości niklu w glebach w pobliżu zakładów koksowniczych.

Procentowy udział Mn we frakcjach I–VII w glebach wybranych punktów badawczych – Zdzeszowice



Rysunek 15. Procentowy udział manganu we frakcjach I–VII, w glebach ze Zdzeszowic (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna wg Brümmera)

Najwyższy udział procentowy manganu:

– w glebach punktu 2 Z. oznaczono we frakcji VII (stanowiącej pozostałość w metodzie Brümmera – 35,58%). Niższą ilość manganu (w porównaniu do frakcji VII) oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: V (20,36% – ponad 1,7 raza mniej w porównaniu do frakcji VII), III (16,59% – ponad 2,1 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) oraz we frakcji IV (15,05% – ponad 2,3 razy mniej w porównaniu do zawartości oznaczonej we frakcji VII). Znacznie niższe ilości opisywanego metalu oznaczono we frakcji VI (6,35% – 5,6 razy mniej manganu w porównaniu do frakcji VII) oraz we

frakcji I (5,02% – ponad 7 razy mniej w porównaniu do frakcji VII). Najniższą ilość manganu w glebach punktu 2 Z. oznaczono we frakcji II (1,05% sumarycznej zawartości frakcji I–VII – ponad 33,8 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII);

– w glebach punktu 3 Z. oznaczono we frakcji VII (47,60%). Niższe ilości manganu oznaczono w sekwencji malejącej we frakcjach: III (15,57% – ponad 3 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII), V (14,28% – ponad 3,3 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości) oraz we frakcji VI (9,12% – ponad 5,2 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII). We frakcji II i IV procentowa zawartość manganu była zbliżona i wyniosła odpowiednio (5,45% – ponad 8,7 razy mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII i 5,00% – ponad 9,5 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości oznaczonej we frakcji VII). Najniższą ilość manganu oznaczono we frakcji I (2,97% – ok. 16 razy mniej manganu w porównaniu do zawartości we frakcji VII);

– w glebach punktu 5 Z. oznaczono we frakcji VII (tj. metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza – 36,84%). Niższe ilości tego metalu oznaczono we frakcji V (23,14% – ponad 1,5 raza mniej w porównaniu do zawartości we frakcji VII) i III (20,19% – ponad 1,8 raza mniej w porównaniu do najwyższej zawartości manganu oznaczonej we frakcji VII). Znacznie niższe ilości opisywanego metalu oznaczono w sekwencji malejącej we frakcji: VI (9,41% – ponad 3,9 razy mniej w porównaniu do frakcji VII), IV (5,72% – ponad 6,4 razy mniej w porównaniu do zawartości manganu we frakcji VII) oraz we frakcji II (2,84% – prawie 13 razy mniej w porównaniu do najwyższej zawartości oznaczonej we frakcji VII). Najniższą ilość manganu w glebach punktu 5 Z. oznaczono we frakcji I (1,97% sumarycznej zawartości frakcji I–VII).

Podsumowanie (Mn) Zdżieszowice

Sekwencyjna analiza chemiczna Mn w glebach pobranych z punktów 2, 3 i 5 wskazuje, iż jest on głównie wiązany w pozostałości (frakcja VII) – 35,58%; 47,60%; 36,84% – czyli całkowicie niedostępny dla środowiska, kolejno występuje w połączeniach z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V) – 20,36%; 14,28%; 23,14% oraz w połączeniach z krystalicznymi tlenkami żelaza (frakcja VI) – 6,35%; 9,12%; 9,41%, również słabo dostępne dla środowiska. Wysoki udział manganu oznaczono w połączeniach z tlenkami manganu (frakcja III), tj. w połączeniach biodostępnych dla środowiska – 16,59%; 15,57%; 20,19%.

Przeprowadzone badania wskazują na wysokie zawartości manganu w glebach w pobliżu zakładów koksowniczych.

7.4.3. Zanieczyszczenia organiczne WWA i BTEX w glebach oraz ich wpływ na rośliny

Działalność zakładów koksowniczych ma decydujący wpływ na zawartość WWA i BTEX w środowisku, a szczególnie w glebach.

W Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w *sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi* (Dz.U. 2016 poz. 1395) określono przykładowe zanieczyszczenia dla poszczególnych form działalności obejmujących eksploatację wybranych rodzajów instalacji mogących powodować znaczne zanieczyszczenie poszczególnych elementów przyrodniczych albo środowiska jako całości.

Dla instalacji do produkcji koksu wymieniono zanieczyszczenia organiczne takie jak: cyjanki wolne, cyjanki – związki kompleksowe, węglowodory aromatyczne: (BTEX) benzen, etylobenzen, toluen, ksyleny, styren, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne: naftalen, benzo(a)antracen, dibenzo(a,h)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, indeno(1,2,-c,d)piren oraz pozostałe zanieczyszczenia: pirydyna i fenol. Ponadto dla instalacji do spalania paliw o nominalnej mocy nie mniejszej niż 50 MW wymieniono WWA: naftalen, antracen, chryzen, benzo(a)antracen, dibenzo(a,h)antracen, benzo(a)piren, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(ghi)perylen, indeno(1,2,3-c,d)piren.

Ze względu na synergiczne oddziaływanie kilku źródeł w pracy wykonano oznaczenia zawartości WWA (naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perylen) oraz BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, m+p ksylen, o-ksylen, styren, izopropylbenzen).

Ocenę stopnia zanieczyszczenia gleb WWA w Dąbrowie Górniczej i Zdzeszowicach oparto na Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w *sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi* (Dz.U. 2016 poz. 1395). W trakcie prowadzenia badań obowiązywało Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w *sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi*, gdzie posługiwano się sumą 9 związków (naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, benzo(a)antracen, chryzen, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(g,h,i)perylen). Gleby, w których stwierdza się przekroczenie dopuszczalnej wartości traktowane są jako zanieczyszczone. W tabelach nr 11 i 12 przedstawiono zawartość wytypowanych związków WWA w badanych próbkach gleb.

Analizując uzyskane wyniki zawartości WWA w glebach pobranych w **Dąbrowie Górniczej**, stwierdza się, że jedynie w glebach punktu 1 D.G. WWA oznaczono poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody. Najwyższą zawartość naftalenu ($0,4 \text{ mg/kg}_{s.m.}$), fenantrenu ($1,2 \text{ mg/kg}_{s.m.}$), antracenu ($0,3 \text{ mg/kg}_{s.m.}$), fluorantenu ($1,9 \text{ mg/kg}_{s.m.}$), benzo(a)antracenu ($1,5 \text{ mg/kg}_{s.m.}$) oraz chryzenu ($1,8 \text{ mg/kg}_{s.m.}$) oznaczono w **glebach punktu 6 D.G.**, z kolei benzo(k)fluorantenu ($5,3 \text{ mg/kg}_{s.m.}$), benzo(a)pirenu ($9,84 \text{ mg/kg}_{s.m.}$) oraz benzo(g,h,i)teryleny ($4,8 \text{ mg/kg}_{s.m.}$) w **glebach punktu 2 D.G.**

W **glebach punktu 5 Z. i 6 Z. w Zdzeszowicach** zawartość WWA plasowała się poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody. Najwyższą zawartość naftalenu ($3,0 \text{ mg/kg}_{s.m.}$), fenantrenu ($4,9 \text{ mg/kg}_{s.m.}$), antracenu

Tabela 11. Zawartość WWA oraz ich suma w badanych próbkach gleb z Dąbrowy Górniczej

Lp.	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	WWA [mg/kg _{s,m}]								Suma	
		naftalen	fenantren	antracen	fluoranten	benzo(a)antracen	chryzen	benzo(k)fluoranten	benzo(a)piren		benzo(ghi)perylen
1.	1 D.G.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0
2.	2 D.G.	0,1	0,2	0,1	0,2	0,8	0,7	5,3	9,84	4,8	22,0
3.	3 D.G.	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	1,2	1,59	0,6	4,0
4.	4 D.G.	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	3,3	2,46	0,4	6,7
5.	5 D.G.	0,0	0,2	0,2	0,6	0,6	0,7	2,6	5,98	2,7	13,6
6.	6 D.G.	0,4	1,2	0,3	1,9	1,5	1,8	0,5	3,95	4,5	16,0
7.	Wartość określona w RMS z dnia 1 września 2016 r. dla III grupy gruntów	1	–	1	–	1	1	1	1	1	–
8.	Wartość określona w poprzednio obowiązującym RMS z dnia 9 września 2002 r.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,1	1,0

- przekroczenie wartości określonej w RMS z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) dla III grupy gruntów
- przekroczenie wartości określonej w poprzednio obowiązującym RMS z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi

Tabela 12. Zawartość WWA oraz ich suma w badanych próbkach gleb ze Zdzeszowic

Lp.	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	WWA [mg/kg _{s,m}]									Suma
		naftalen	fenantren	antracen	fluoranten	benzo(a)antracen	chryzen	benzo(k)fluoranten	benzo(a)piren	benzo(ghi)perylene	
1.	1 Z.	0,1	0,5	0,2	0,1	0,4	1,0	1,1	0,67	1,4	5,4
2.	2 Z.	3,0	4,9	3,1	13,2	9,4	10,4	25,7	22,34	7,5	99,4
3.	3 Z.	0,0	3,2	1,1	7,8	6,4	7,6	13,2	13,04	8,2	60,6
4.	4 Z.	0,2	3,0	1,0	7,2	1,1	5,4	12,0	7,87	4,8	42,5
5.	5 Z.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0
6.	6 Z.	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	0,0	0,0
7.	Wartość określona w RMS z dnia 1 września 2016 r. dla I grupy gruntów	0,1	–	0,2	–	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	–
8.	Wartość określona w poprzednio obowiązującym RMS z dnia 9 września 2002 r.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,03	0,1	1,0

– przekroczenie wartości określonej w RMS z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) dla III grupy gruntów

– przekroczenie wartości określonej w poprzednio obowiązującym RMS z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi

(3,1 mg/kg_{s.m.}), fluorantenu (13,2 mg/kg_{s.m.}), benzo(a)antracenu (9,4 mg/kg_{s.m.}), chryzenu (10,4 mg/kg_{s.m.}), benzo(k)fluorantenu (25,7 mg/kg_{s.m.}) i benzo(a)pirenu (22,34 mg/kg_{s.m.}) oznaczono w glebach punktu 2 Z., z kolei benzo(g,h,i)perylen (8,2 mg/kg_{s.m.}) w glebach punktu 3 Z.

Porównując zawartość WWA w glebach z Dąbrowy Górniczej i Zdzie-szowic stwierdza się, że gleby ze Zdzie-szowic są bardziej zanieczyszczone. Pomimo tego, że w glebach pobranych w dwóch z sześciu punktów średnia zawartość WWA była poniżej granicy oznaczalności (zastosowanej meto-dy), natomiast suma w pozostałych próbkach gleb była znacznie wyższa od sumy WWA w glebach z Dąbrowy Górniczej (odpowiednio 62,3 mg/kg_{s.m.} – Dąbrowa Górnicza i 207,9 mg/kg_{s.m.} – Zdzie-szowice). Średnia zawartość WWA oznaczona w glebach ze Zdzie-szowic (3,85 mg/kg_{s.m.}) była ponad trzy-krotnie wyższa od zawartości oznaczonej w glebach z Dąbrowy Górniczej (1,15 mg/kg_{s.m.}). Minimalna zawartość WWA zarówno w glebach ze Zdzie-szowic jak i w Dąbrowie Górniczej wynosiła 0,1 mg/kg_{s.m.}, natomiast mak-symalna oznaczona w glebach ze Zdzie-szowic (25,7 mg/kg_{s.m.}) była ponad 2,5-krotnie wyższa od zawartości oznaczonej w glebach z Dąbrowy Górni-czej (9,84 mg/kg_{s.m.}).

Zawartość WWA w glebach zależy m.in. od zawartości węgla organicznego (sorpcja), sposobu użytkowania gleb oraz odległości od źródła zanieczyszczenia (Oleszczuk i Pranagal, 2007; Bucheli i in., 2004). Jak podaje Maliszewska-Kor-dybach (1999) wraz ze wzrostem odległości od emitora maleje zawartość WWA w glebie. Potwierdziły to również przeprowadzone badania zawartości WWA w glebach z punktów zlokalizowanych na napływie zanieczyszczeń w Zdzie-szowicach. Pomimo stosunkowo małej odległości pomiędzy punktami 2, 3 i 4 w Zdzie-szowicach zawartość w glebach malała następująco: 99,4 mg/kg_{s.m.} > 60,6 mg/kg_{s.m.} > 42,5 mg/kg_{s.m.}. W glebach z Dąbrowy Górniczej nie zaobser-wowano jednoznacznej tendencji malejącej w zawartości WWA wraz z odległo-scią od emitora, jednak stwierdzono, że w glebach zlokalizowanych najbliżej Koksowni oznaczono najwyższe zawartości tych zanieczyszczeń (gleby punktu 2 D.G. – 22,0 mg/kg_{s.m.}, gleby punktu 6 D.G. 16,0 mg/kg_{s.m.}).

Porównując zawartość WWA w glebach w pobliżu Koksowni w Dąbro-wie Górniczej z wartościami w glebach Górnego Śląska (Koksownia w Za-brzu i Bytomiu) można stwierdzić, że średnia zawartość naftalenu (0,164 mg/kg_{s.m.}), fenantrenu (0,507 mg/kg_{s.m.}), antracenu (0,156 mg/kg_{s.m.}) oraz fluorante-nu (0,904 mg/kg_{s.m.}) w glebach z Górnego Śląska jest wyższa od zawartości tych związków w glebach z Dąbrowy Górniczej (odpowiednio: naftalen – 0,1 mg/kg_{s.m.}; fenantren – 0,3 mg/kg_{s.m.}; antracen – 0,1 mg/kg_{s.m.}; fluoranten – 0,48 mg/kg_{s.m.}). Z ko-lei zawartość benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu oraz benzo(ghi)perylen jest wyższa w glebach w pobliżu Koksowni w Dąbrowie Górniczej. Największą różnicę pomiędzy zawartościami ww. WWA odnotowano dla benzo(k)fluorantenu (1,955 mg/kg_{s.m.}), benzo(a)pirenu (3,294 mg/kg_{s.m.}) oraz benzo(ghi)perylen (1,855 mg/kg_{s.m.}). Porównując uzyskane wyniki zawartość

WWA w glebach ze Zdzeszowic, z wartościami z prac opublikowanych przez Rachwał, Magiera, Wawer (2015) można stwierdzić, że dla antracenu uzyskano bardzo podobny wynik (badania własne – 0,900 mg/kg_{s.m.}, Rachwał, Magiera, Wawer (2015) – 0,935 mg/kg_{s.m.}), dla naftalenu i antracenu uzyskano nieco niższe wyniki, natomiast uzyskane zawartości fluorantenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu oraz benzo(ghi)peryleny były znacznie wyższe w porównaniu do wyników opublikowanych przez ww. autorów (od 3-krotnie wyższych dla chryzenu do 10-krotnie wyższych dla benzo(k)fluorantenu). Z kolei porównanie zawartości wyników badań w glebach ze Zdzeszowic z wynikami zawartości WWA w glebach z Nowej Huty (ArcelorMittal Poland Oddział w Krakowie) pozwala stwierdzić, że zawartość wszystkich ww. związków w glebach ze Zdzeszowic była wyższa (od 5-krotnie wyższa dla antracenu do 33-krotnie wyższa dla benzo(k)fluorantenu).

Tabela 13. Zawartość WWA w glebach zanieczyszczonych przez przemysł koksowniczy

Obszar badawczy	WWA [mg/kg _{s.m.}]								
	naftalen	fenantren	antracen	fluoranten	benzo(a)antracen	chryzen	benzo(k)fluoranten	benzo(a)piren	benzo(ghi)perylen
Koksownia Przyjaźń Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej (badania własne)	0,1	0,3	0,1	0,48	0,52	0,58	2,17	3,97	2,17
ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach (badania własne)	0,55	1,93	0,9	4,72	2,88	4,07	8,67	7,32	3,65
ArcelorMittal Poland Oddział w Zdzeszowicach (Rachwał, Magiera, Wawer 2015)	0,653	3,38	0,935	3,276	0,703	1,328	0,827	1,504	0,832
Górny Śląsk (Koksowania w Zabrze i Bytomiu – odl. pomiędzy nimi ok. 2 km) (Rachwał, Magiera, Wawer, 2015)	0,164	0,507	0,156	0,904	0,395	0,398	0,215	0,676	0,315
Nowa Huta (obszar znajduje się na wschód od Krakowa) wokół dużego kompleksu metalurgicznego Nowa Huta, w tym huty i koksowni ArcelorMittal Poland Oddział w Krakowie (Rachwał, Magiera, Wawer, 2015)	0,032	0,177	0,174	0,548	0,19	0,208	0,262	0,721	0,188

W tabeli 14 zestawiono zawartości WWA w glebach pochodzących z terenów przemysłowych i zurbanizowanych w wybranych krajach (Klimkowicz-Pawlas, 2009).

Tabela 14. Zawartość WWA w glebach pochodzących z terenów przemysłowych i zurbanizowanych w wybranych krajach

Lp.	Kraj/Lokalizacja	ΣWWA	Zakres	Mediana/Średnia	Literatura
			[μg/kg]		
1.	Polska – Zabrze	7	705–29143	3716	Wcisło, 1998
2.	Polska – Tarnowskie Góry	13	64–12760	–	Maliszewska- -Kordybach, 1996, 2000
3.	Niemcy – Stalberg	11	356–28900	1550	Fränzle i in., 1995
4.	Francja – dorzecze Sekwany	14	450–5650	–	Motelay-Massei i in., 2004
5.	Chiny – region Tianjin	16	1080–6250	–	Tao i in., 2004
6.	Chiny – Hong Kong	16	10–19500	–	Chung i in., 2007

Średnia zawartość WWA w glebach punktów 2, 4, 5 i 6 w Dąbrowie Górniczej oraz w glebach punktów 1, 2, 3 i 4 w Zdziechowicach była wyższa od średniej zawartości tych związków w glebach z terenów przemysłowych i zurbanizowanych (od 1000 do 4000 μg/kg_{s.m.}) opublikowanych przez Maliszewską-Kordybach (2003), Wcisło (1998), Fränzle i in. (1995). Chung i in. (2007), Tao i in. (2004), Wcisło (1998) oraz Fränzle i in. (1995) podają, że na obszarach o dużym nasileniu emisji zawartość WWA oscyluje w znacznie wyższych wartościach od 6000–30000 μg/kg_{s.m.}. Porównując uzyskane wyniki badań zawartości WWA w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdziechowic z zakresem wartości podanym przez ww. autorów, stwierdza się, że w glebach z obszaru I (Dąbrowa Górnicza) zawartość opisywanych zanieczyszczeń mieściła się w zakresie wartości podawanych przez ww. autorów, co więcej w przypadku gleb punktów 1 i 2 była niższa od dolnej granicy podanego zakresu, natomiast w glebach punktów 2, 3 i 4 ze Zdziechowic zawartości te były znacznie wyższe, od dwukrotnie wyższych (w porównaniu do górnej granicy zakresu wynoszącej 30 mg/kg_{s.m.}) w glebach punktu 3 Z., do ponad trzykrotnie wyższych w glebach punktu 2 Z. Jak podaje Cai i in. (2007), Ping i in. (2007) oraz Maliszewska-Kordybach (1999) najwyższe wartości WWA w glebach odnotowano na obszarach gdzie prowadzono procesy produkcji koksu i asfaltu, przetwarzania paliw oraz konserwacji drewna.

Porównując zawartość WWA w glebach z Dąbrowy Górniczej z wartościami w glebach z terenów przemysłowych i zurbanizowanych (tabela 14) zlokalizowanymi na terenie Zabrze (Wcisło, 1998) można stwierdzić, że w glebach punktu 3 D.G. i 4 D.G. suma WWA była niższa (odpowiednio 4,0 mg/kg_{s.m.} i 6,7 mg/kg_{s.m.}) w porównaniu do zawartości tych zanieczyszczeń podanych przez ww. autora (7 mg/kg_{s.m.}). Gleby punktu 5 D.G. zawierały prawie dwa razy więcej WWA (13,6 mg/kg_{s.m.}), z kolei gleby punktu 6 D.G. ponad dwa razy więcej (16 mg/kg_{s.m.}). Największą różnicę odnotowano w przypadku gleb punktu 2 D.G. ponad trzy razy więcej WWA w glebie z Dąbrowy Górniczej (22 mg/kg_{s.m.}) w porównaniu do gleb z Zabrze.

Zawartości WWA w glebach pochodzących z terenów przemysłowych i zurbanizowanych w Tarnowskich Górach (Maliszewska-Kordybach, 2000, 1996) i w glebach punktu 5 z Dąbrowy Górniczej są porównywalne (odpowiednio 13,00 i 13,6 mg/kg_{s.m.}). W przypadku pozostałych gleb obserwuje się podobną zależność jak w glebach z Zabrze, tj. suma WWA w glebach punktów 3 D.G. i 4 D.G. jest znacznie niższa (gleby z Dąbrowy Górniczej odpowiednio 4,0 i 6,7 mg/kg_{s.m.}, gleby z Tarnowskich Gór – 13 mg/kg_{s.m.}), natomiast w glebach punktów 2 D.G. i 6 D.G. wyższa (22,0 i 16,0 mg/kg_{s.m.}).

Porównanie uzyskanych wyników badań sumy WWA w glebach w pobliżu Koksowni w Dąbrowie Górniczej i Zdzeszowicach z zawartościami w glebach z terenów przemysłowych i zurbanizowanych w Niemczech – Stalberg – 11 mg/kg_{s.m.} (Fränzle i in., 1995), w dorzeczu Sekwany we Francji – 14 mg/kg_{s.m.} (Motelay-Massei i in., 2004) oraz w Chinach w regionie Tianjin i Hong Kong – 16 mg/kg_{s.m.} (Chung i in., 2007; Tao i in., 2004) pozwala stwierdzić, że w glebach punktu 2 w Dąbrowie Górniczej (22 mg/kg_{s.m.}) oraz w glebach punktów 2, 3 i 4 w Zdzeszowicach (odpowiednio 99,4 mg/kg_{s.m.}, 60,6 mg/kg_{s.m.}, 42,5 mg/kg_{s.m.}) suma WWA była wyższa od wartości podawanej przez wszystkich ww. autorów.

Porównując uzyskane wyniki badań własnych dot. zawartości WWA w glebach w pobliżu Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach oraz Koksowni Przyjaźń w Dąbrowie Górniczej z wynikami badań przeprowadzonych w ramach projektu badawczego nr N N523 413035 (pt. Wpływ przemysłu koksowniczego na podatność magnetyczną gleb oraz zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i metali ciężkich w glebach sfinansowanego przez MniSW – Rachwał, Strzyszc, 2012) można stwierdzić, że średnia zawartość WWA w glebach pobranych w pobliżu Koksowni Przyjaźń jest zbliżona (badania własne – 1,15 mg/kg_{s.m.}, Rachwał i Strzyszc – 1,25 mg/kg_{s.m.}), natomiast w glebach ze Zdzeszowic średnia zawartość WWA (3,85 mg/kg_{s.m.}) jest ponad trzykrotnie niższa od zawartości podawanej przez ww. autorów (12,61 mg/kg_{s.m.}).

Nieco inne zawartości WWA w glebach w pobliżu Koksowni Przyjaźń podaje Kuna (2010).

Tabela 15. Zawartość WWA w glebach w Dąbrowie Górniczej

WWA [mg/kg _{s.m.}]	Badania własne (2015)			Kuna (2010)		
	zakres		średnia	zakres		średnia
	od	do		od	do	
naftalen	0,035	0,366	0,095	0,005	0,087	0,019
fenantren	0,084	1,215	0,292	0,022	0,763	0,110
antracen	0,014	0,321	0,098	0,007	0,222	0,019
fluoranten	0,113	1,933	0,492	0,026	1,112	0,163
benzo(a)antracen	0,093	1,494	0,521	0,007	0,153	0,036
chryzen	0,176	1,751	0,580	0,016	0,386	0,083
benzo(k)fluoranten	0,530	5,286	2,166	0,026	0,0336	0,039
benzo(a)piren	1,586	9,840	3,970	0,011	0,159	0,101
benzo(g,h,i)perylen	0,354	4,844	2,163	0,011	0,087	0,025
SUMA	10,377			0,628		

Porównując zawartość średnią dla wszystkich oznaczonych związków WWA, można stwierdzić, że w przeprowadzonych badaniach wartości te są znacznie wyższe w porównaniu do zawartości podawanych przez Kunę (2010), np. badania własne średnia dla benzo(k)fluorantenu – 2,166 mg/kg_{s.m.}, benzo(a)pirenu – 3,970 mg/kg_{s.m.}, benzo(g,h,i)teryleny – 2,163 mg/kg_{s.m.}; średnia podawana przez Kunę (2010) benzo(k)fluorantenu – 0,039 mg/kg_{s.m.} (ponad 55-krotnie mniej w porównaniu do uzyskanych wyników), benzo(a)pirenu – 0,101 mg/kg_{s.m.} (ponad 39-krotnie mniej), benzo(g,h,i)teryleny – 0,025 mg/kg_{s.m.} (ponad 86-krotnie mniej).

Zarówno we własnych badaniach jak i tych przeprowadzonych przez Kunę (2010) najniższą wartością średnią charakteryzował się naftalen.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono w badanych próbkach gleb przekroczenia wartości określonych w RMS z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) dla następujących WWA:

- w glebach pobranych w pobliżu (odległość od 502 m do 1,1 km) Koksowni Przyjaźń w Dąbrowie Górniczej:
 - benzo(a)antracenu w glebach punktu 6 D.G. – 1,5 mg/kg_{s.m.},
 - chryzenu w glebach punktu 6 D.G. – 1,8 mg/kg_{s.m.},
 - benzo(k)fluorantenu w glebach punktów 2 D.G. – 5,3 mg/kg_{s.m.}, 3 D.G. – 1,3 mg/kg_{s.m.}, 4 D.G. – 3,3 mg/kg_{s.m.} oraz 5 D.G. – 2,6 mg/kg_{s.m.},
 - benzo(a)pirenu w glebach punktów 2 D.G. – 9,48 mg/kg_{s.m.}, 3 D.G. – 1,59 mg/kg_{s.m.}, 4 D.G. – 2,46 mg/kg_{s.m.}, 5 D.G. – 5,98 mg/kg_{s.m.} oraz 6 D.G. – 3,95 mg/kg_{s.m.},
 - benzo(g,h,i)perylen w glebach punktów 2 D.G. – 4,8 mg/kg_{s.m.}, 5 D.G. – 2,7 mg/kg_{s.m.} oraz 6 D.G. – 4,5 mg/kg_{s.m.}.
- w glebach pobranych w pobliżu (odległość od 300 m do 1,8 km) Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach:

- naftalenu w glebach punktów 2 Z. – 3,0 mg/kg_{s.m.} oraz 4 Z. – 0,2 mg/kg_{s.m.},
- antracenu w glebach punktów 2 Z. – 3,1 mg/kg_{s.m.}, 3 Z. – 1,1 mg/kg_{s.m.} oraz 4 Z. – 1,0 mg/kg_{s.m.},
- benzo(a)antracenu w glebach punktów 1 Z. – 0,4 mg/kg_{s.m.}, 2 Z. – 9,4 mg/kg_{s.m.}, 3 Z. – 6,4 mg/kg_{s.m.} oraz 4 Z. – 1,1 mg/kg_{s.m.},
- chryzenu w glebach punktów 1 Z. – 1,0 mg/kg_{s.m.}, 2 Z. – 10,4 mg/kg_{s.m.}, 3 Z. – 7,6 mg/kg_{s.m.} oraz 4 Z. – 5,4 mg/kg_{s.m.},
- benzo(k)fluorantenu w glebach punktów 1 Z. – 1,1 mg/kg_{s.m.}, 2 Z. – 25,7 mg/kg_{s.m.}, 3 Z. – 13,2 mg/kg_{s.m.} oraz 4 Z. – 12,0 mg/kg_{s.m.},
- benzo(a)pirenu w glebach punktów 1 Z. – 0,67 mg/kg_{s.m.}, 2 Z. – 22,34 mg/kg_{s.m.}, 3 Z. – 13,04 mg/kg_{s.m.} oraz 4 Z. – 7,87 mg/kg_{s.m.},
- benzo(ghi)perylen w glebach punktów 1 Z. – 1,4 mg/kg_{s.m.}, 2 Z. – 7,5 mg/kg_{s.m.}, 3 Z. – 8,2 mg/kg_{s.m.} oraz 4 Z. – 4,8 mg/kg_{s.m.}.

W trakcie prowadzenia badań obowiązywało Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, wg którego stwierdzono przekroczenia następujących WWA:

- w glebach pobranych w pobliżu (odległość od 502 m do 1,1 km) Koksowni Przyjaźń w Dąbrowie Górniczej:
 - naftalenu w 17% próbek (tylko w glebach punktu 6 D.G.),
 - antracenu w 33% próbek (max 0,3 mg/kg_{s.m.} w glebach punktu 6 D.G.),
 - fenantrenu, fluorantenu i benzo(a)antracenu w 50% próbek (fenantren max 1,2 mg/kg_{s.m.}, fluoranten max 1,9 mg/kg_{s.m.} i benzo(a)antracen max 1,5 mg/kg_{s.m.} – w glebach punktu 6 D.G.),
 - chryzenu w 67% próbek (max 1,8 mg/kg_{s.m.} w glebach punktu 6 D.G.),
 - benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu oraz benzo(g,h,i)perylen w 83% próbek (benzo(k)fluoranten max 5,3 mg/kg_{s.m.}, benzo(a)piren max 9,84 mg/kg_{s.m.} oraz benzo(g,h,i)perylen max 4,8 mg/kg_{s.m.} – w glebach punktu 2 D.G. zlokalizowanym na skarpie).
- w glebach pobranych w pobliżu (odległość od 300 m do 1,8 km) Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach:
 - naftalenu w 33% próbek (max 3,0 mg/kg_{s.m.} w glebach punktu 2 Z.),
 - fluorantenu w 50% próbek (max 4,9 mg/kg_{s.m.} w glebach punktu 2 Z.),
 - fenantrenu, antracenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(a)pirenu w 50% próbek (fenantrenu max 4,9 mg/kg_{s.m.}, antracenu max 3,1 mg/kg_{s.m.}, benzo(a)antracenu max 9,4 mg/kg_{s.m.}, chryzenu max 10,4 mg/kg_{s.m.}, benzo(k)fluorantenu max 25,7 mg/kg_{s.m.}, benzo(a)pirenu max 22,34 mg/kg_{s.m.} – w glebach punktu 2 Z.),
 - benzo(g,h,i)perylen w 67% próbek (max 8,2 mg/kg_{s.m.} w glebach punktu 4 Z.).

Wpływ WWA na rośliny

W glebach zanieczyszczonych metalami ciężkimi obserwuje się nasilenie toksycznego oddziaływania związków organicznych na mikroorganizmy (Maliszewska-Kordybach i Smreczak, 2003; Gogolev i Wilke, 1997). Badania związane z określeniem wpływu WWA na rośliny prowadzi się w początkowej fazie ich rozwoju m.in. poprzez określenie intensywności kiełkowania, pomiar korzenia i łodygi oraz określenie biomasy roślin (Smreczak i in., 2007; Klimkowicz-Pawlas, 2005; Maliszewska-Kordybach, Smreczak, 2003; Maila i Cloete, 2002; Gong i in., 2001; Sverdrup, 2001; Turek-Szytow i Miksch, 2001; Maliszewska-Kordybach i Smreczak, 2000). Pobieranie WWA przez rośliny zachodzi w bardzo małym zakresie (współczynniki przenoszenia gleba/roślina są niskie i wynoszą od 0,10 do 0,01 – Fismes i in., 2002; Maliszewska-Kordybach, 1999; Smreczak, 1998) ze względu na ich słabą rozpuszczalność w wodzie oraz silne powinowactwo sorpcyjne do koloidów glebowych. Zawarte w glebie WWA mogą również ulegać rozkładowi przez mikroorganizmy, procesom utleniania, fotodegradacji oraz być wymywane w głąb profilu glebowego (Maliszewska-Kordybach, 2005; Hwang i Cutright, 2003). Proces utleniania dotyczy WWA o małej masie cząsteczkowej i w przeciwieństwie do dwóch pozostałych ww. procesów, tj. fotodegradacji i wymywania, może mieć istotne znaczenie w bilansie zawartości tego typu związków w glebie (Maliszewska-Kordybach, 2005). W procesie utleniania węglowodorów 2 i 3 pierścieniowych może dojść do obniżenia ich zawartości nawet o 50% (Maliszewska-Kordybach, 1993 i 1999). Fotodegradacja i wymywanie nie wpływa w istotny sposób na wielkość strat w zawartości WWA w powierzchniowej warstwie gleby. Fotodegradacja zachodzi w powierzchniowej warstwie gleby (zazwyczaj na głębokości do 0,1 m (Maliszewska-Kordybach, 2005; Ren i in., 1996), procesy sorpcji WWA przez substancję organiczną powodują, że wymywanie tego typu zanieczyszczeń z gleby zachodzi w nieznacznym stopniu (Maliszewska-Kordybach, 1999).

Toksyczne oddziaływanie WWA zależy przede wszystkim od rodzaju związków i narażonych na ich działanie organizmów, dodatkowy wpływ warunkuje sposób narażenia oraz inne warunki środowiska (Van Brummelen i in., 1998). Jednym z głównych mechanizmów oddziaływania WWA jest ich narkotyczne działanie, które polega na interakcji związków organicznych z lipidami błon cytoplazmatycznych organizmów, w wyniku czego dochodzi do naruszenia struktury błon a przez to, do zwiększenia ich przepuszczalności (Kummerová i in., 2006; Lin i in., 2004; Van Brummelen i in., 1998; Sikkema i in., 1995). Wzrost toksyczności WWA może również zachodzić pod wpływem działania promieniowania słonecznego, w wyniku którego powstają wolne rodniki, które mogą wywoływać różnego rodzaju uszkodzenia struktur biologicznych (Van Brummelen i in., 1998; Ren i in., 1996). Przemiany związków organicznych również mogą wpływać na wzrost ich kancerogenności i teratogenności, a tworząc trwałe połączenia z cząsteczkami DNA mogą zwiększać zdolność mutacji (Manahan, 2017; Van Brummelen i in., 1998; Namieśnik i Jaśkowski, 1995).

O biodostępności WWA decyduje przede wszystkim sorpcja tego typu zanieczyszczeń przez substancję organiczną gleby oraz przez jej frakcje mineralne (Bonin i Simpson, 2007; Pan i in., 2007; Ping i in., 2006; Hwang i Cutright, 2003). Sorpcja WWA na skutek tworzenia wiązań wodorowych i oddziaływania sił van der Waalsa może mieć charakter odwracalny (Semple i in., 2003; Jones i in., 1996). Część zawartych w glebie WWA jest określana jako tzw. „trwała pozostałość” są to związki silnie związane przez glebę, na skutek czego nie ulegają procesom desorpcji. Udział tego typu związków (trwała pozostałość) zwiększa się wraz z upływem czasu ich obecności w glebie, proces ten jest nazywany „starzeniem się” zanieczyszczeń (Guthrie-Nickols, 2003; Alexander, 2000; Northcott i Jones, 2000). Procesy starzenia się związków organicznych (dyfuzja do mikroporów glebowych, sorpcja na mineralnych i organicznych cząstkach glebowych oraz zatrzymywanie tego typu związków pomiędzy cząstkami substancji organicznej) zmniejszają ich biodostępność dla środowiska (Jensen i Mesman, 2007; Guthrie-Nickols i in., 2003; Alexander, 2000; Northcott i Jones, 2000; Jones i Voogt, 1999; Maliszewska-Kordybach, 1999; Jones i in., 1996). Biodostępność WWA zmniejsza się również wraz ze spadkiem temperatury i wilgotności gleby, poprzez zwiększenie sorpcji fizycznej przez glebę, zmniejszenie rozpuszczalności oraz ciśnienia par (Ping i in., 2006; Maliszewska-Kordybach, 1993). W przypadku sorpcji WWA istotne znaczenie ma również jakościowy skład substancji organicznej (jej struktura, pochodzenie, polarność substancji humusowych, chemiczny charakter oraz masa cząstkowa) (Bonin i Simpson, 2007).

Literatura dot. określenia wpływu WWA na wzrost roślin w początkowej fazie ich rozwoju podaje niejednoznaczne wyniki. Smreczak i in. (2007), Gong i in. (2001), Sverdrup (2001), Turek-Szytow i Miksch (2001), Smreczak (1998), Chaîneau i in. (1997), Baund-Grasset i in. (1993), Mitchell i in. (1988) stwierdzili hamowanie wzrostu badanych roślin, podczas gdy Klimkowicz-Pawlas (2005), Maliszewska-Kordybach i Smreczak (2003), Maliszewska-Kordybach i Smreczak (1999) oraz Kummerová i in. (1995) wykazali stymulujący wpływ WWA na wzrost roślin. Z kolei Smreczak i Maliszewska-Kordybach (2003), Ren i in. (1996), w swoich badaniach nie zaobserwowali żadnych istotnych efektów. O wpływie WWA na rośliny decyduje wiele czynników m.in. ich zawartość w glebie (Wieczorek i Wieczorek, 2007; Maila i Cloete, 2002; Ren i in., 1996; Mitchell i in., 1988), właściwości WWA (Klimkowicz-Pawlas, 2005; Smreczak i Maliszewska-Kordybach, 2003; Sverdrup, 2001), właściwości badanych gleb (Smreczak i in., 2007; Klimkowicz-Pawlas, 2005; Maliszewska-Kordybach i Smreczak, 2000), a także gatunek roślin (Klimkowicz-Pawlas i in., 2007; Sverdrup, 2001; Mitchell i in., 1998; Chaîneau i in., 1997). Jak podaje Klimkowicz-Pawlas (2005) oraz Maliszewska-Kordybach i Smreczak (2000) zawartość WWA poniżej 100 mg/kg_{s.m.} w glebie wpływa stymulująco na wzrost roślin. A Smreczak i in. (2007), Klimkowicz-Pawlas (2005), Smreczak i Maliszewska-Kordybach (2003), Maila i Cloete (2002), Sverdrup (2001), Mitchell i in. (1988), podają, że zawartość ww. związków powyżej 100 mg/kg_{s.m.} często hamuje prawidłowy wzrost roślin.

Niejednoznaczność interpretacji wyników uzyskano również w przeprowadzonych testach biologicznych roślin. Średnia długość łodygi *Sinapis alba* L. i *Lepidium sativum* L. rosnących na niezanieczyszczonej WWA glebie punktu 1 w Dąbrowie Górniczej (brak obecności WWA) charakteryzowała najmniejsza długość, również korzeń *Sinapis alba* L., *Lepidium sativum* L. i *Triticum aestivum* L. rosnących na glebach najmniej zanieczyszczonych (gleby punktu 3 D.G.) był najkrótszy (w porównaniu do roślin rosnących na pozostałych glebach). Niejednoznaczność wpływu WWA na rośliny potwierdza również najdłuższy korzeń i łodyga *Triticum aestivum* L. rosnącej na najbardziej zanieczyszczonej WWA glebie punktu 2 D.G.

Tabela 16. Wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym (z trzech pomiarów) długości [cm] (dla 10 kiełkujących nasion) łodygi i korzenia roślin rosnących na glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdieszowic

Obszar badawczy: Dąbrowa Górnicza								
Nr punktu Pomiarowo kontrolnego	Roślina							
	<i>Cucumis sativus</i> L.		<i>Sinapis alba</i> L.		<i>Lepidium sativum</i> L.		<i>Triticum aestivum</i> L.	
	Długość [cm] ± odchylenie standardowe							
	Łodyga	Korzeń	Łodyga	Korzeń	Łodyga	Korzeń	Łodyga	Korzeń
gleba kontrolna, torf+piasek (1:1)	0,93 ± 0,12	4,81 ± 0,35	4,09 ± 0,67	6,15 ± 1,36	3,03 ± 0,43	6,32 ± 0,93	0,86 ± 0,35	4,20 ± 1,04
1 D.G.	1,73 ± 0,27	5,57 ± 0,80	3,43 ± 0,83	6,29 ± 1,82	2,75 ± 0,36	4,67 ± 0,99	1,26 ± 0,20	5,13 ± 0,86
2 D.G.	1,71 ± 0,51	5,14 ± 1,66	4,41 ± 0,45	7,19 ± 1,01	2,98 ± 0,41	5,23 ± 0,99	1,39 ± 0,68	5,52 ± 1,21
3 D.G.	1,70 ± 0,43	4,71 ± 1,18	3,69 ± 0,52	5,14 ± 0,96	2,81 ± 0,43	3,20 ± 1,15	0,88 ± 0,46	3,81 ± 1,46
4 D.G.	1,68 ± 0,44	4,34 ± 0,83	4,60 ± 0,69	7,01 ± 0,79	2,86 ± 0,72	5,39 ± 1,36	1,10 ± 0,51	4,02 ± 1,43
5 D.G.	2,02 ± 0,29	4,72 ± 0,62	4,82 ± 0,94	8,37 ± 1,25	2,83 ± 0,77	5,16 ± 0,93	0,93 ± 0,39	4,40 ± 0,90
6 D.G.	1,24 ± 0,34	3,74 ± 1,12	3,78 ± 1,24	7,42 ± 2,70	2,76 ± 0,51	5,87 ± 1,11	0,82 ± 0,31	4,08 ± 1,11

Obszar badawczy: Zdziszowice								
gleba kontrolna, torf+piasek (1:1)	0,93 ± 0,08	4,83 ± 0,38	3,94 ± 0,72	6,17 ± 1,41	3,08 ± 0,68	4,84 ± 0,98	0,70 ± 0,24	3,42 ± 0,80
1 Z.	1,54 ± 0,39	5,54 ± 0,96	4,16 ± 1,45	4,88 ± 1,72	2,86 ± 0,37	5,02 ± 0,92	0,89 ± 0,43	4,23 ± 0,95
2 Z.	1,20 ± 0,45	4,49 ± 1,16	3,04 ± 0,97	6,51 ± 1,57	2,34 ± 0,50	5,09 ± 0,92	1,11 ± 0,26	4,69 ± 0,70
3 Z.	0,89 ± 0,34	2,98 ± 1,06	4,62 ± 1,39	6,40 ± 2,13	2,75 ± 0,56	4,42 ± 1,22	0,68 ± 0,42	4,34 ± 1,22
4 Z.	1,33 ± 0,49	3,59 ± 1,27	4,18 ± 0,68	6,35 ± 1,31	2,72 ± 0,54	4,74 ± 0,50	0,81 ± 0,28	3,87 ± 0,84
5 Z.	1,53 ± 0,56	4,84 ± 0,89	4,66 ± 0,68	7,25 ± 1,14	3,22 ± 0,64	5,72 ± 0,56	0,80 ± 0,56	4,54 ± 1,24
6 Z.	1,82 ± 0,71	4,33 ± 1,38	3,99 ± 1,25	5,71 ± 1,16	2,93 ± 0,37	5,11 ± 0,84	1,09 ± 0,50	4,50 ± 0,79

Proces stymulacji wzrostu korzenia roślin testowych (tj. *Cucumis sativus* L., *Sinapis alba* L., *Lepidium sativum* L. i *Triticum aestivum* L.) wysianych na glebach z Dąbrowy Górniczej oraz ze Zdziszowic odnotowano dla: *Sinapis alba* L. rosnącej na glebach punktów 5 i 6 D.G., *Triticum aestivum* L. rosnącej na glebie punktu 2 D.G. oraz 1, 2 i 3 Z., a także *Lepidium sativum* L. rosnącej na glebie punktu 3 Z. Długość korzenia ww. roślin rosnących na glebach pozostałych punktów nie odbiegał od kontroli. Na glebach punktów 1 D.G., 5 i 6 Z. nie można mówić o stymulacji wzrostu korzeni ww. roślin ze względu na to, że gleby w tych punktach nie są zanieczyszczone WWA.

Zmniejszony wzrost korzenia roślin testowych w porównaniu do kontroli odnotowano dla: *Cucumis sativus* L. rosnącego na glebach punktów 6 D.G., 3 i 4 Z., *Sinapis alba* L. rosnącej na glebach punktu 1 Z. i *Lepidium sativum* L. rosnącej na glebach punktów 1 i 3 D.G. oraz 5 Z.

Ze względu na zanieczyszczenie gleb WWA:

- o tereny w pobliżu koksowni powinny być zagospodarowywane w kierunku leśnym (próbki gleb pobrane z terenów zalesionych w pobliżu koksowni charakteryzowały się niższym lub całkowitym brakiem zawartości WWA),

- rolnicze zagospodarowanie gleb zanieczyszczonych WWA jest niepożądane ze względu na możliwość pobierania tych związków przez rośliny, a następnie możliwość włączenia do łańcucha pokarmowego.

Zawartość BTEX

Tabela 17. Zawartość węglowodorów aromatycznych BTEX w glebach z Dąbrowy Górniczej

Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	BTX [mg/kg _{s.m.}]						
	benzen	toluen	etylobenzen	m+p ksylen	o-ksylen	styren	izopropylobenzen
1 D.G.	0,01	0	0	0,02	0,01	0,01	0,05
2 D.G.	0,01	0,01	0	0,02	0	0,01	0,03
3 D.G.	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,02
4 D.G.	0,01	0,01	0	0,03	0,01	0,01	0,03
5 D.G.	0,01	0	0	0,01	0,02	0	0,04
6 D.G.	0,02	0,03	0,01	0,04	0,05	0,05	0,03
Wartość określona w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) dla III grupy gruntów	10	10	10	20	10	6	–
Wartość określona w poprzednio obowiązującym RMŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi	0,1	0,1	0,1	–	–	0,1	–

Tabela 18. Zawartość węglowodorów aromatycznych BTEX w glebach ze Zdzeszowic

Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	BTX [mg/kg _{s.m.}]						
	benzen	toluen	etylobenzen	m+p ksilen	o-ksylen	styren	izopropylobenzen
1 Z.	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,01	0,03
2 Z.	0,01	0,02	0,02	0,02	0,05	0,02	0,06
3 Z.	0,01	0,01	0,01	0,07	0,04	0,01	0,01
4 Z.	0,03	0,02	0	0,03	0,02	0,03	0,03
5 Z.	0,01	0,02	0,05	0,02	0,01	0,02	0,04
6 Z.	0,02	0,04	0,03	0,06	0,07	0,02	0,06
Wartość określona w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) dla I oraz II grupy gruntów	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	–
Wartość określona w poprzednio obowiązującym RMŚ z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi	0,1	0,1	0,1	–	–	0,1	–

Wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) badane próbki gleb nie wykazują przekroczenia dopuszczalnych zawartości związków w grupie węglowodorów aromatycznych: benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksilenów (ortoksylen, metaksylen i paraksylen) oraz styrenu. Dla izopropylobenzenu oraz sumy związków brak wytycznych w ww. rozporządzeniu.

W trakcie prowadzenia badań obowiązywało Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi, a zatem porównując zawartości w ww. rozporządzeniu do aktualnie obowiązujących w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanie-

czyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) (tabela 17 i 18) można stwierdzić, że dla gruntów klasy I i II wartości te się nie zmieniły, natomiast dla gruntów klasy III i IV są znacznie wyższe.

Wpływ BTEX na rośliny

Zanieczyszczenie gleb BTEX powoduje głównie zmiany składu chemicznego roślin, zwiększoną zawartość związków siarkowych, cyjanogennych, fenolowych, saponin oraz glikoalkaloidów, przy zmniejszonej zawartości chlorofilu. W mniejszym stopniu wpływa ono na zmiany morfotyczne roślin m.in. nieprawidłowy wzrost i rozwój, brak liści i kwiatków lub ich zwijanie się i marszczenie, deformację korzeni. W glebach zanieczyszczonych BTEX korzenie roślin tracą zdolność wytwarzania włókników w wyniku czego oddychanie jest utrudnione. Rośliny rosnące na tego typu podłożach mają również problem z prawidłowym pobieraniem wody i soli mineralnych, na skutek czego wyżej położone organy mogą obumierać.

7.5. Zawartość metali ciężkich w materiale roślinnym

W ocenie zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi ważną rolę odgrywają rośliny, które dostarczają informacji o poziomie zanieczyszczenia oraz dają informację o zmianach jakie zachodzą pod wpływem ich oddziaływania (Królak, 2004).

Istotne znaczenie przy ocenie stanu zanieczyszczenia roślin metalami ciężkimi ma także opad całkowity pyłów, który bezpośrednio oddziałuje zarówno na rośliny, glebę jak i wody. Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias (1999) oraz Kabata-Pendias i in. (1993) bezpośrednie odkładanie metali na powierzchni gleby (np. w wyniku opadu całkowitego pyłów) może mieć istotny wpływ na bilans tych pierwiastków w glebie i roślinach. Jednym z kryteriów wyboru roślin do badań w tym zakresie jest powszechność ich występowania na badanym obszarze. W monitoringu biologicznym wykorzystywane są rośliny charakteryzujące się zdolnością kumulacji metali w liściach i korzeniach. Namieśnik i Wardencki (2000) podają, że dobrymi wskaźnikami zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi są bezpośrednio korzenie, a pośrednio liście roślin. Jednym z powszechnie stosowanych biowskaźników wśród roślin zielonych jest mniszek (*Taraxacum sp.*). Inwentaryzując obszar badawczy w Dąbrowie Górniczej oraz Zdzeszowicach, zaobserwowano, że na wszystkich stanowiskach pomiarowych występuje *Taraxacum officinale* oraz *Betula pendula* (poza stanowiskiem 5 Z. w Zdzeszowicach). Spośród roślin testowych do oceny zawartości metali ciężkich wybrano gorczycę białą *Sinapis alba* L. oraz pszenicę zwyczajną *Triticum aestivum* L., ze względu na występowanie obu gatunków na pobliskich polach uprawnych.

W tabeli nr 19 przedstawiono zawartość metali ciężkich w *Sinapis alba* L., *Triticum aestivum* L., liściach *Betula pendula* oraz w *Taraxacum officinale*.

Roślina	Lokalizacja	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Metal [mg/kg _{s.m.}] ± odchylenie standardowe						
			Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn
<i>Triticum aestivum</i> L.	gleba kontrolna, torf+piasek (1:1)	2 D.G.	28,10 ± 2,3	0,55 ± 0,05	9,29 ± 0,45	5,89 ± 0,02	2,20 ± 0,15	3,35 ± 0,1	31,8 ± 0,9
			104 ± 9	0,50 ± 0,10	4,83 ± 0,15	3,90 ± 0,46	35,0 ± 4,0	6,13 ± 0,33	61,5 ± 1,7
			84,20 ± 10	0,62 ± 0,58	14,60 ± 5,79	5,27 ± 0,16	93,5 ± 10,2	10,3 ± 0,3	85,2 ± 2,0
	Dąbrowa Górnica	6 D.G.	133 ± 6	1,38 ± 0,10	29,00 ± 1,94	5,13 ± 0,25	20,5 ± 3,7	8,31 ± 0,18	13,1 ± 0,7
			59,0 ± 0,6	0,80 ± 0,06	16,50 ± 0,55	19,10 ± 0,18	7,85 ± 0,65	7,05 ± 0,03	62,7 ± 2,4
			38,4 ± 1,0	0,60 ± 0,06	8,35 ± 0,47	5,65 ± 0,18	5,90 ± 0,67	4,45 ± 0,23	44,4 ± 0,7
	Zdzieszowice	5 Z.	40,1 ± 0,6	<0,010	8,59 ± 0,36	6,34 ± 0,19	34,9 ± 1,0	3,75 ± 0,40	41,2 ± 1,1

Roślina	Lokalizacja	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Metal [mg/kg _{s.m.}] ± odchylenie standardowe						
			Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn
<i>Betula pendula</i> (liście)		2 D.G.	268 ± 1	1,00 ± 0,06	9,90 ± 0,55	5,00 ± 0,12	3,70 ± 0,21	4,45 ± 0,35	5,25 ± 0,12
			277 ± 1	0,60 ± 0,06	11,00 ± 0,24	7,85 ± 0,13	3,90 ± 0,07	4,20 ± 0,11	64,8 ± 0,8
			236 ± 1	0,95 ± 0,01	10,50 ± 0,29	10,80 ± 0,23	4,55 ± 0,15	4,60 ± 0,11	61,1 ± 0,6
	Dąbrowa Górnica	4 D.G.	306 ± 1	1,05 ± 0,08	7,79 ± 0,57	7,09 ± 0,05	7,39 ± 0,12	3,75 ± 0,09	6,09 ± 0,08
			142 ± 1	<0,010	6,54 ± 0,78	5,99 ± 0,01	4,85 ± 0,33	4,05 ± 0,23	53,5 ± 1,8
	Zdzieszowice	2 Z.							

Roślina	Lokalizacja	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Metal [mg/kg _{s.m.}] ± odchylenie standardowe						
			Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn
<i>Taraxacum officinale</i>	Dąbrowa Górnica	2 D.G.	kwiatostan	62,5 ± 1,0	9,10 ± 0,16	10,80 ± 1,10	4,40 ± 0,53	4,10 ± 0,10	31,7 ± 1,5
			łodyga i liście	132 ± 2	12,30 ± 0,22	7,54 ± 0,27	7,9 ± 0,2	5,99 ± 0,10	62,6 ± 0,4
			korzeń	212 ± 1	1,40 ± 0,13	17,10 ± 0,08	16,8 ± 0,6	16,50 ± 0,25	5,64 ± 0,26
			kwiatostan	45,9 ± 0,5	0,50 ± 0,02	10,80 ± 0,17	5,14 ± 0,08	3,74 ± 0,05	30,7 ± 0,3
		4 D.G.	łodyga i liście	107 ± 1	1,30 ± 0,14	9,49 ± 0,35	6,79 ± 0,44	5,99 ± 0,55	61,6 ± 0,8
			korzeń	150 ± 1	1,70 ± 0,35	14,50 ± 0,30	18,7 ± 0,1	7,15 ± 0,13	103 ± 1
			kwiatostan	45,8 ± 1,1	3,64 ± 0,08	1,35 ± 0,20	4,94 ± 0,14	43,90 ± 0,53	18,6 ± 1,1
			łodyga i liście	89,7 ± 1,4	0,55 ± 0,04	9,87 ± 0,07	5,13 ± 0,31	4,99 ± 0,15	46,7 ± 0,5
		6 D.G.	korzeń	131 ± 1	1,10 ± 0,07	14,20 ± 0,29	8,37 ± 1,16	7,03 ± 0,31	77,1 ± 0,6

Roślina	Lokalizacja	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Metal [mg/kg _{s.m.}] ± odchylenie standardowe							
			Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn	
Taraxacum officinale	Zdzieszowice	2 Z.	kwiatostan	79,3 ± 0,5	0,75 ± 0,01	3,94 ± 0,09	13,70 ± 0,17	13,3 ± 0,4	5,64 ± 0,12	28,4 ± 0,5
			łodyga i liście	139 ± 1	1,25 ± 0,35	4,04 ± 0,23	14,40 ± 0,51	9,13 ± 0,09	3,79 ± 0,33	53,2 ± 1,0
			korzeń	180 ± 3	1,95 ± 0,13	6,15 ± 0,13	20,30 ± 2,06	9,75 ± 0,51	5,30 ± 0,36	63,0 ± 1,1
		kwiatostan	38,9 ± 0,5	0,85 ± 0,07	2,25 ± 0,14	11,7 ± 0,2	7,50 ± 0,40	4,60 ± 0,31	21,6 ± 0,2	
		łodyga i liście	79,0 ± 1,0	0,90 ± 0,03	3,15 ± 0,23	11,0 ± 1,4	6,2 ± 0,7	4,65 ± 0,11	47,3 ± 1,6	
		korzeń	80,0 ± 1,0	0,70 ± 0,10	4,20 ± 0,11	12,3 ± 1,0	48,6 ± 0,5	6,80 ± 0,06	39,7 ± 0,2	
		kwiatostan	47,3 ± 0,2	<0,010	5,45 ± 0,15	15,1 ± 0,4	41,8 ± 0,5	6,40 ± 0,20	30,8 ± 0,03	
		łodyga i liście	35,5 ± 0,4	0,40 ± 0,03	3,55 ± 0,11	11,1 ± 0,5	16,9 ± 0,8	5,60 ± 0,15	29,6 ± 0,7	
		korzeń	49,2 ± 1,6	0,60 ± 0,07	5,05 ± 0,08	14,3 ± 0,1	50,1 ± 0,6	6,70 ± 0,21	35,1 ± 0,1	

Analiza zawartości metali ciężkich w roślinach testowych (*Sinapis alba* L. i *Triticum aestivum* L.) pozwala stwierdzić, że *Sinapis alba* L. wykazała najwyższą zawartość cynku i najniższą zawartość kadmu. Tą samą zależność wykazała *Triticum aestivum* L. rosnąca na glebach punktu 2 i 6 D.G. *Triticum aestivum* L. rosnąca na glebach punktu 4 D.G. wykazała najwyższą zawartość niklu i najniższą kadmu. Z kolei ww. roślina rosnąca na glebach ze Zdieszowic wykazała najwyższą zawartość manganu i najniższą kadmu.

Kwiatostan, łodyga i liście oraz korzeń *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdieszowic (poza korzeniem mniszka rosnącego na stanowisku 5 Z.) wykazały najwyższą zawartość cynku i najniższą kadmu. W korzeniu *Taraxacum officinale* rosnącego na stanowisku 5 Z. oznaczono najwyższą zawartość niklu.

Liście *Betula pendula* zebrane ze stanowisk w Dąbrowie Górniczej i w Zdieszowicach wykazały najwyższą zawartość cynku i najniższą kadmu.

Szereg koncentracji metali u *Sinapis alba* L. (roślina testowa) i w glebach przedstawiał się następująco:

***Sinapis alba* L. 2 D.G. Zn>Mn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd**

gleby punktu 2 D.G. – średnia całkowita zawartość: Zn>Mn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- gleby punktu 2 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cd>Cu>Ni>Pb, Cr
- gleby punktu 2 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- gleby punktu 2 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu

***Sinapis alba* L. 4 D.G. Zn>Mn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd**

gleby punktu 4 D.G. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- gleby punktu 4 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cd>Cu>Pb, Cr>Ni
- gleby punktu 4 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- gleby punktu 4 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Ni>Cr>Cu

***Sinapis alba* L. 6 D.G. Zn>Mn>Cu>Cr>Pb>Ni>Cd**

gleby punktu 6 D.G. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- gleby punktu 6 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd
- gleby punktu 6 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- gleby punktu 6 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Ni>Cr>Cu

***Sinapis alba* L. 2 Z. Zn>Mn>Cu>Ni>Cr>Pb>Cd**

gleby punktu 2 Z. – średnia całkowita zawartość: Mn>Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>Cd

- gleby punktu 2 Z. – frakcja I: Zn>Mn>Cu>Ni>Pb>Cd>Cr
- gleby punktu 2 Z. – frakcja II: Zn>Mn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd
- gleby punktu 2 Z. – frakcja III: Mn>Pb>Cu>Zn>Cr>Ni>Cd

***Sinapis alba* L. 3 Z. Zn>Mn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd**

gleby punktu 3 Z. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd

- o gleby punktu 3 Z. – frakcja I: Mn>Zn>Cu>Ni>Pb,Cr>Cd
- o gleby punktu 3 Z. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd
- o gleby punktu 3 Z. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd

Sinapis alba L. 5 Z. Zn>Mn>Cr>Pb>Cu>Ni>Cd

gleby punktu 5 Z. – średnia całkowita zawartość: Zn>Mn>Pb>Cu>Cr>Cd>Ni

- o gleby punktu 5 Z. – frakcja I: Zn>Mn>Cr>Cu>Ni>Pb>Cd
- o gleby punktu 5 Z. – frakcja II: Zn>Pb>Mn>Cr>Ni>Cu>Cd
- o gleby punktu 5 Z. – frakcja III: Zn>Pb>Mn>Cu>Cr>Ni>Cd

Szereg koncentracji metali u *Triticum aestivum* L. (roślina testowa) i w glebach przedstawiał się następująco:

Triticum aestivum L. 2 D.G. Zn>Mn>Ni>Cr>Pb>Cu>Cd

gleby punktu 2 D.G. – średnia całkowita zawartość: Zn>Mn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cd>Cu>Ni>Pb,Cr
- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu

Triticum aestivum L. 4 D.G. Ni>Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd

gleby punktu 4 D.G. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- o gleby punktu 4 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cd>Cu>Pb,Cr>Ni
- o gleby punktu 4 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- o gleby punktu 4 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Ni>Cr>Cu

Triticum aestivum L. 6 D.G. Zn>Zn>Ni>Mn>Cr>Cu>Cd

gleby punktu 6 D.G. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- o gleby punktu 6 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd
- o gleby punktu 6 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- o gleby punktu 6 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Ni>Cr>Cu

Triticum aestivum L. 2 Z. Mn>Zn>Cu>Pb>Ni>Cr>Cd

gleby punktu 2 Z. – średnia całkowita zawartość: Mn>Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>Cd

- o gleby punktu 2 Z. – frakcja I: Zn>Mn>Cu>Ni>Pb>Cd>Cr
- o gleby punktu 2 Z. – frakcja II: Zn>Mn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd
- o gleby punktu 2 Z. – frakcja III: Mn>Pb>Cu>Zn>Cr>Ni>Cd

Triticum aestivum L. 3 Z. Mn>Zn>Pb>Ni>Cu>Cr>Cd

gleby punktu 3 Z. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd

- o gleby punktu 3 Z. – frakcja I: Mn>Zn>Cu>Ni>Pb,Cr>Cd
- o gleby punktu 3 Z. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd
- o gleby punktu 3 Z. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd

Triticum aestivum L. 5 Z. Cd>Mn>Zn>Ni>Pb>Cu>Cr

gleby punktu 5 Z. – średnia całkowita zawartość: Zn>Mn>Pb>Cu>Cr>Cd>Ni

- o gleby punktu 5 Z. – frakcja I: Zn>Mn>Cr>Cu>Ni>Pb>Cd
- o gleby punktu 5 Z. – frakcja II: Zn>Pb>Mn>Cr>Ni>Cu>Cd
- o gleby punktu 5 Z. – frakcja III: Zn>Pb>Mn>Cu>Cr>Ni>Cd

**Szereg koncentracji metali w liściach *Betula pendula* (roślina z terenu)
i w glebach przedstawiał się następująco:**

liście *Betula pendula* 2 D.G. Zn>Pb>Mn>Cu>Cr>Ni>Cd

gleby punktu 2 D.G. – średnia całkowita zawartość: Zn>Mn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cd>Cu>Ni>Pb, Cr
- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu

liście *Betula pendula* 4 D.G. Zn>Mn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd

gleby punktu 4 D.G. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- o gleby punktu 4 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cd>Cu>Pb, Cr>Ni
- o gleby punktu 4 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- o gleby punktu 4 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Ni>Cr>Cu

liście *Betula pendula* 6 D.G. Zn>Mn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd

gleby punktu 6 D.G. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- o gleby punktu 6 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cu>Ni>Pb>Cr>Cd
- o gleby punktu 6 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- o gleby punktu 6 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Ni>Cr>Cu

liście *Betula pendula* 2 Z. Zn>Pb>Ni>Cu>Mn>Cr>Cd

gleby punktu 2 Z. – średnia całkowita zawartość: Mn>Cu>Pb>Zn>Cr>Ni>Cd

- o gleby punktu 2 Z. – frakcja I: Zn>Mn>Cu>Ni>Pb>Cd>Cr
- o gleby punktu 2 Z. – frakcja II: Zn>Mn>Cu>Pb>Cr>Ni>Cd
- o gleby punktu 2 Z. – frakcja III: Mn>Pb>Cu>Zn>Cr>Ni>Cd

liście *Betula pendula* 3 Z. Cd>Zn>Mn>Pb>Cu>Ni>Cr

gleby punktu 3 Z. – średnia całkowita zawartość: Mn>Zn>Pb>Cu>Cr>Ni>Cd

- o gleby punktu 3 Z. – frakcja I: Mn>Zn>Cu>Ni>Pb, Cr>Cd
- o gleby punktu 3 Z. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cr>Cu>Ni>Cd
- o gleby punktu 3 Z. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd

**Szereg koncentracji metali u *Taraxacum officinale* (roślina z terenu)
i w glebach przedstawiał się następująco:**

***Taraxacum officinale* 2 D.G.** Zn>Mn>Pb>Cu>Ni>Cr>Cd

gleby punktu 2 D.G. – średnia całkowita zawartość: Zn>Mn>Pb>Cr>Cu>Cd>Ni

- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja I: Mn>Zn>Cd>Cu>Ni>Pb, Cr
- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja II: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu
- o gleby punktu 2 D.G. – frakcja III: Mn>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni>Cu

Taraxacum officinale 4 D.G. **Zn**>**Mn**>**Cu**>Ni>Pb>Cr>Cd

gleby punktu 4 D.G. – średnia całkowita zawartość: **Mn**>**Zn**>Pb>Cr>**Cu**>Cd>Ni

- gleby punktu 4 D.G. – frakcja I: **Mn**>**Zn**>Cd>**Cu**>Pb, Cr>Ni
- gleby punktu 4 D.G. – frakcja II: **Mn**>**Zn**>Pb>Cd>Cr>Ni>**Cu**
- gleby punktu 4 D.G. – frakcja III: **Mn**>**Zn**>Pb>Cd>Ni>Cr>**Cu**

Taraxacum officinale 6 D.G. **Zn**>**Mn**>**Cr**>Cu>Pb>Ni>Cd

gleby punktu 6 D.G. – średnia całkowita zawartość: **Mn**>**Zn**>Pb>**Cr**>Cu>Cd>Ni

- gleby punktu 6 D.G. – frakcja I: **Mn**>**Zn**>Cu>Ni>Pb>**Cr**>Cd
- gleby punktu 6 D.G. – frakcja II: **Mn**>**Zn**>Pb>Cd>**Cr**>Ni>Cu
- gleby punktu 6 D.G. – frakcja III: **Mn**>**Zn**>Pb>Cd>Ni>**Cr**>Cu

Taraxacum officinale 2 Z. **Zn**>**Mn**>**Cu**>Ni>Cr>Pb>Cd

gleby punktu 2 Z. – średnia całkowita zawartość: **Mn**>**Cu**>Pb>**Zn**>Cr>Ni>Cd

- gleby punktu 2 Z. – frakcja I: **Zn**>**Mn**>**Cu**>Ni>Pb>Cd>Cr
- gleby punktu 2 Z. – frakcja II: **Zn**>**Mn**>**Cu**>Pb>Cr>Ni>Cd
- gleby punktu 2 Z. – frakcja III: **Mn**>Pb>**Cu**>**Zn**>Cr>Ni>Cd

Taraxacum officinale 3 Z. **Zn**>**Mn**>**Ni**>Cu>Cr>Pb>Cd

gleby punktu 3 Z. – średnia całkowita zawartość: **Mn**>**Zn**>Pb>Cu>Cr>**Ni**>Cd

- gleby punktu 3 Z. – frakcja I: **Mn**>**Zn**>Cu>**Ni**>Pb, Cr>Cd
- gleby punktu 3 Z. – frakcja II: **Mn**>**Zn**>Pb>Cr>Cu>**Ni**>Cd
- gleby punktu 3 Z. – frakcja III: **Mn**>**Zn**>Pb>Cu>**Ni**>Cr>Cd

Taraxacum officinale 5 Z. **Zn**>**Ni**>**Mn**>Cu>Cr>Pb>Cd

gleby punktu 5 Z. – średnia całkowita zawartość: **Zn**>**Mn**>Pb>Cu>Cr>Cd>**Ni**

- gleby punktu 5 Z. – frakcja I: **Zn**>**Mn**>Cr>Cu>**Ni**>Pb>Cd
- gleby punktu 5 Z. – frakcja II: **Zn**>Pb>**Mn**>Cr>**Ni**>Cu>Cd
- gleby punktu 5 Z. – frakcja III: **Zn**>Pb>**Mn**>Cu>Cr>**Ni**>Cd

Na podstawie przedstawionych powyżej szeregów koncentracji metali w roślinach testowych, jak i pobranych w terenie oraz w glebie, a także połączeń w jakich występują oznaczone pierwiastki można stwierdzić, że:

- zawartość **cynku**, **manganu** i **ołowiu** w roślinach koreluje z ich całkowitą zawartością w glebach oraz z rozkładem we frakcjach biodostępnych (frakcje od I do III);
- najwyższa zawartość **kadm**u w *Triticum aestivum* L. (gleby punktu 5 Z.) oraz w liściach *Betula pendula* (zebrane ze stanowiska 3 Z.) potwierdza występowanie tego metalu w połączeniach biodostępnych dla środowiska;
- **nikiel** (liście *Betula pendula* ze stanowiska 2 Z., *Taraxacum officinale* ze stanowiska 3 Z. i 5 Z.) oraz **miedź** (liście *Betula pendula* ze stanowiska 6 D.G., *Taraxacum officinale* ze stanowiska 4 D.G.) są pobierane przez rośliny bezpośrednio z powietrza. Metale te w glebie w najwięk-

szych ilościach oznaczono w połączeniach niedostępnych dla środowiska, natomiast w szeregach koncentracji metali w roślinach plasowały na pierwszych lub jednym z pierwszych miejsc.

7.6. Testy biologiczne

7.6.1. Wskaźniki RSG, RRG i GI roślin testowych wysianych na glebie z obszaru oddziaływania Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej

W tabeli nr 20 przedstawiono wyniki badań dla *Cucumis sativus* L., *Sinapis alba* L., *Lepidium sativum* L. i *Triticum aestivum* L. wysianych na glebie z obszaru oddziaływania Koksowni w Dąbrowie Górniczej.

Tabela 20. Wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym (trzech pomiarów) wskaźników RSG, RRG i GI dla roślin testowych wysianych na glebach pobranych z obszaru oddziaływania Koksowni w Dąbrowie Górniczej

Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Roślina											
	Cucumis sativus L.			Sinapis alba L.			Lepidium sativum L.			Triticum aestivum L.		
	Wskaźnik [%]											
	±											
	odchylenie standardowe											
	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI
1 D.G.	96,7	116	112	104	107	111	96,7	74,9	71,9	103	127	131
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	5	10	6	25	25	4,7	9,5	5,6	5	27	29
2 D.G.	83,3	108	89,4	108	119	130	96,7	83,2	80,7	104	132	137
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	10	7,4	12	12	23	4,7	6,0	9,2	5	9	7
3 D.G.	90,0	97,5	88,8	108	85,6	94,0	93,3	51,3	48,2	93,7	92,3	87,9
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±0
	4,7	9,8	7,4	12	13,8	24,2	4,7	7,2	9,0	12,9	14,0	25,0
4 D.G.	100	90,6	90,6	108	119	130	93,3	85,2	79,7	96,7	99,3	96,9
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	< 1	7,3	7,3	12	25	34	9,4	4,6	10,2	4,7	24,8	27,6
5 D.G.	93,3	97,9	91,5	108	142	154	96,7	81,3	79,2	104	107	111
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	2,3	6,7	12	29	37	4,7	15,3	18,0	5	17	16
6 D.G.	96,7	79,0	76,6	102	125	127	96,7	94,3	90,6	104	99,9	104
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	14,7	16,2	17	23	27	4,7	13,7	9,9	5	16,1	18

Objaśnienia:

RSG – względne kiełkowanie nasion,

RRG – względny wzrost korzeni,

GI – indeks kiełkowania

Analiza wskaźnika RSG i RRG w testowanych roślinach wysianych na glebie z obszaru oddziaływania Koksowni Przyjaźń Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej

Efekt inhibicji wzrostu korzenia roślin testowych odnotowano dla:

- *Cucumis sativus* L. 6 D.G.,
- *Lepidium sativum* L. w większości punktów od 1 do 5 D.G.,
- *Sinapis alba* L. 3 D.G.

Efekt stymulacji we wzroście korzenia roślin testowych odnotowano dla:

- *Cucumis sativus* L. 1 D.G.,
- *Sinapis alba* L. 2, 4, 5 i 6 D.G.,
- *Triticum aestivum* L. 1 i 2 D.G.

Proces inhibicji kiełkowania nasion stwierdzono jedynie dla *Cucumis sativus* L. rosnącego na glebach punktu 2 D.G.

Kiełkowanie nasion oraz wzrost korzeni roślin testowych rosnących na glebie z pozostałych punktów poboru nie odbiegał od kontroli.

Analiza wskaźnika GI w testowanych roślinach

Efekt inhibicji kiełkowania nasion i wzrostu korzenia roślin testowych odnotowano dla:

- *Cucumis sativus* L. 2, 3 i 6 D.G.,
- *Lepidium sativum* L. od 1 do 5 D.G.,
- *Triticum aestivum* L. 3 D.G.

7.6.2. Wskaźniki RSG, RRG i GI roślin testowych wysianych na glebie z obszaru oddziaływania Koksowni ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzeszowicach

W tabeli nr 21 przedstawiono wyniki badań dla *Cucumis sativus* L., *Sinapis alba* L., *Lepidium sativum* L. i *Triticum aestivum* L. wysianych na glebie z obszaru oddziaływania Koksowni w Zdzeszowicach.

Tabela 21. Wartości średnie wraz z odchyleniem standardowym (trzech pomiarów) wskaźników RSG, RRG i GI dla roślin wysianych na glebach pobranych z obszaru oddziaływania Koksowni w Zdzeszowicach

Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Roślina											
	<i>Cucumis sativus</i> L.			<i>Sinapis alba</i> L.			<i>Lepidium sativum</i> L.			<i>Triticum aestivum</i> L.		
	Wskaźnik [%]											
	±											
	odchylenie standardowe											
	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI
1 Z.	93,3	116	108	96,3	80,3	77,7	104	104	108	104	129	137
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	13	17	5,2	14,1	16,5	5	6	11	10	31	42
2 Z.	96,7	94,4	92,1	96,7	1080	106	97,0	105	103	100	140	140
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	21,3	24,0	10,2	21	31	12,8	16	27	9	18	20

Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Roślina											
	<i>Cucumis sativus</i> L.			<i>Sinapis alba</i> L.			<i>Lepidium sativum</i> L.			<i>Triticum aestivum</i> L.		
	Wskaźnik [%]											
	±											
	odchylenie standardowe											
	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI	RSG	RRG	GI
3 Z.	96,7	61,7	59,8	96,7	106	104	96,7	91,1	88,3	104	131	138
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	3,7	6,3	4,7	17	20	4,7	7,9	10,8	10	19	31
4 Z.	93,3	74,5	69,9	107	105	113	104	97,9	102	107	121	130
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	7,7	10,9	5	15	20	5	6,0	11	5	33	39
5 Z.	100	101	101	107	121	132	104	118	122	100	144	149
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	1	9	9	5	25	33	5	17	12	9	53	67
6 Z.	96,7	88,4	85,5	104	97	102	104	106	109	104	133	138
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	4,7	3,2	5,7	5	29,7	35	5	4	4	5	9	11

Objaśnienia:

RSG – względne kiełkowanie nasion,

RRG – względny wzrost korzeni,

GI – indeks kiełkowania

Analiza wskaźnika RSG i RRG w testowanych roślinach wysianych na glebie z obszaru oddziaływania Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach

Efekt inhibicji wzrostu korzenia roślin testowych odnotowano dla:

- *Cucumis sativus* L. 3, 4 i 6 Z.,
- *Sinapis alba* L. 1 Z.

Efekt stymulacji we wzroście korzenia roślin testowych odnotowano dla:

- *Cucumis sativus* L. 1 Z.,
- *Sinapis alba* L. 5 Z.,
- *Lepidium sativum* L. 5 Z.,
- *Triticum aestivum* L. wszystkie od 1 do 6 Z.

Wzrost korzeni roślin testowych rosnących na pozostałych glebach nie odbiegał od kontroli.

Nie odnotowano efektu inhibicji w kiełkowaniu nasion roślin testowych.

Analiza wskaźnika GI w testowanych roślinach

Efekt inhibicji kiełkowania nasion i wzrostu korzenia roślin testowych odnotowano dla:

- *Cucumis sativus* L. 3, 4 i 6 Z.,
- *Sinapis alba* L. 1 Z.,
- *Lepidium sativum* L. 3 Z.

7.7. Wskaźniki ekotoksykologiczne

W ocenie zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi wykorzystywane są wskaźniki ekotoksykologiczne. Do oceny bioakumulacji metali ciężkich w roślinach wybranych do badań, w odniesieniu do ich stężeń w otaczającym środowisku, posłużono się współczynnikiem biokoncentracji (BCF) i translokacji (Ti). Wzrost zawartości metali w roślinach, będących skutkiem antropogenicznego zanieczyszczenia gleb charakteryzuje również indeks geokumulacyjny (I_{geo}). Określa on wielkość kumulacji metali ciężkich w glebach, w odniesieniu do wartości przyjętych za naturalne lub dla tła geochemicznego.

7.7.1. Współczynnik biokoncentracji



Współczynnik biokoncentracji (BCF) określa zdolność rośliny do pobierania metalu ciężkiego. Im wyższa jego wartość, tym wyższa koncentracja danego metalu w biomase rośliny, w stosunku do zawartości początkowej metalu w glebie. W tabeli nr 22 zestawiono wartości wskaźnika BCF dla *Sinapis alba* L., *Triticum aestivum* L., *Betula pendula* i *Taraxacum officinale*.

Tabela 22. Wartości współczynnika biokoncentracji dla *Sinapis alba* L., *Triticum aestivum* L., *Betula pendula* i *Taraxacum officinale*

Lp.	Roślina	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	BCF – współczynnik biokoncentracji							
			Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn	Hg
1.	<i>Sinapis alba</i> L.	2 D.G.	0,06	0,12	0,01	0,39	0,20	0,22	0,04	0,11
2.		4 D.G.	0,26	0,43	0,08	0,63	0,36	0,24	0,14	0,14
3.		6 D.G.	0,15	0,14	0,04	0,37	0,23	0,22	0,05	0,14
4.		2 Z.	0,68	1,22	0,03	0,10	0,35	0,19	0,13	0,13
5.		3 Z.	0,25	0,40	0,13	0,22	0,17	0,22	0,13	0,13
6.		5 Z.	0,23	2,57	0,05	0,17	0,26	0,36	0,24	0,22
7.	<i>Triticum aestivum</i> L.	2 D.G.	0,06	0,05	0,01	0,24	1,15	0,25	0,03	0,12
8.		4 D.G.	0,17	0,24	0,16	0,50	5,48	0,41	0,13	0,24
9.		6 D.G.	0,18	0,37	0,22	0,30	1,01	0,31	0,01	0,35
10.		2 Z.	0,40	3,01	0,11	0,12	0,25	0,21	0,16	0,05
11.		3 Z.	0,07	0,60	0,05	0,06	0,10	0,08	0,08	0,07
12.		5 Z.	0,07	0,00	0,03	0,08	0,88	0,09	0,12	0,02
13.	<i>Betula pendula</i> (liście)	2 D.G.	0,14	0,10	0,03	0,31	0,12	0,18	0,00	0,10
14.		4 D.G.	0,57	0,23	0,12	0,75	0,23	0,17	0,10	0,09
15.		6 D.G.	0,32	0,25	0,08	0,62	0,22	0,17	0,06	0,12
16.		2 Z.	2,05	3,95	0,05	0,04	0,23	0,11	0,02	0,03
17.		3 Z.	b.d.*	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
18.		5 Z.	0,24	0,00	0,02	0,07	0,12	0,09	0,16	0,01

Lp.	Roślina	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego		BCF – współczynnik biokoncentracji							
				Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn	Hg
19.	Taraxacum officinale	kwiatostan	2 D.G.	0,03	0,00	0,02	0,66	0,14	0,17	0,02	0,05
20.		łodyga i liście		0,07	0,11	0,03	0,46	0,26	0,24	0,03	0,11
21.		korzeń		0,11	0,14	0,05	1,04	0,55	0,67	0,00	0,21
22.		cała roślina		0,21	0,25	0,11	2,16	0,96	1,08	0,05	0,37
23.		kwiatostan	4 D.G.	0,09	0,19	0,09	1,03	0,30	0,15	0,05	0,07
24.		łodyga i liście		0,22	0,50	0,07	0,90	0,40	0,24	0,10	0,20
25.		korzeń		0,31	0,65	0,13	1,38	1,09	0,28	0,16	0,38
26.		cała roślina		0,63	1,34	0,29	3,31	1,79	0,67	0,30	0,65
27.		kwiatostan	6 D.G.	0,06	0,00	0,03	0,08	0,24	1,63	0,02	0,07
28.		łodyga i liście		0,12	0,15	0,05	0,57	0,25	0,19	0,04	0,20
29.		korzeń		0,18	0,29	0,10	0,82	0,41	0,26	0,07	0,22
30.		cała roślina		0,36	0,44	0,18	1,46	0,91	2,08	0,13	0,49
31.		kwiatostan	2 Z.	0,53	2,78	0,03	0,08	0,42	0,17	0,07	0,03
32.		łodyga i liście		0,93	4,63	0,03	0,09	0,29	0,11	0,14	0,04
33.		korzeń		1,21	7,22	0,04	0,12	0,31	0,16	0,16	0,06
34.		cała roślina		0,67	14,6	0,09	0,29	1,01	0,43	0,37	0,14
35.		kwiatostan	3 Z.	0,07	85,0	0,01	0,12	0,13	0,08	0,04	0,07
36.		łodyga i liście		0,13	90,0	0,02	0,11	0,11	0,08	0,09	0,08
37.		korzeń		0,14	70,0	0,02	0,12	0,86	0,12	0,07	0,09
38.		cała roślina		0,34	245	0,05	0,35	1,10	0,27	0,20	0,24
39.		kwiatostan	5 Z.	0,08	0,03	0,02	0,19	1,06	0,15	0,09	0,01
40.		łodyga i liście		0,06	1,38	0,01	0,14	0,43	0,13	0,09	0,03
41.		korzeń		0,08	2,07	0,02	0,18	1,27	0,16	0,10	0,05
42.		cała roślina		0,22	3,48	0,04	0,51	2,75	0,43	0,28	0,09

Objaśnienia:

-  – najwyższe wartości współczynnika biokoncentracji (BCF) dla poszczególnych gatunków roślin i metali,
-  – najniższe wartości współczynnika biokoncentracji (BCF) dla poszczególnych gatunków roślin i metali,

*b.d. – brak występowania *Betula pendula* na danym stanowisku,

Sinapis alba L., *Triticum aestivum* L. – uprawiane w warunkach laboratoryjnych na glebie z obszaru doświadczenia w Dąbrowie Górniczej i Zdzeszowicach,

Betula pendula, *Taraxacum officinale* – rośliny pobrane z obszarów doświadczeń,

cała roślina – średnia wartość koncentracji badanych metali dla kwiatostanu, liści, łodygi i korzenia *Taraxacum officinale*.

➤ ***Sinapis alba* L. wykazała się:**

1) najwyższą bioakumulacją (BCF)

- miedzi i niklu na glebie punktu 4 D.G. (wartość współczynnika BCF: Cu – 0,63; Ni – 0,36),
- cynku na glebie punktu 2 Z. (wartość współczynnika BCF Zn – 0,68),
- ołowiu na glebie punktu 3 Z. (wartość współczynnika BCF Pb – 0,13),
- kadmu, chromu, manganu i rtęci na glebie punktu 5 Z. (wartość współczynnika BCF: Cd – 2,57; Cr – 0,36; Mn – 0,24; Hg – 0,22),

2) najniższą bioakumulacją (BCF)

- cynku, kadmu, ołowiu, manganu i rtęci na glebie punktu 2 D.G. (wartość współczynnika BCF: Zn – 0,06; Cd – 0,12; Pb – 0,01; Mn – 0,04; Hg – 0,11),
- miedzi i chromu na glebie punktu 2 Z. (wartość współczynnika BCF: Cu – 0,10; Cr – 0,19),
- niklu na glebie punktu 3 Z. (wartość współczynnika BCF Ni – 0,17).

➤ ***Triticum aestivum* L. wykazała się:**

1) najwyższą bioakumulacją (BCF)

- miedzi, niklu i chromu na glebie punktu 4 D.G. (wartość współczynnika BCF: Cu – 0,50; Ni – 5,48; Cr – 0,41),
- ołowiu i rtęci na glebie punktu 6 D.G. (wartość współczynnika BCF: Pb – 0,22; Hg – 0,35),
- cynku, kadmu i manganu na glebie punktu 2 Z. (wartość współczynnika BCF: Zn – 0,40; Cd – 3,01; Mn – 0,16).

2) najniższą bioakumulacją (BCF)

- cynku i ołowiu na glebie punktu 2 D.G. (wartość współczynnika BCF: Zn – 0,05; Pb – 0,01),
- manganu na glebie punktu 6 D.G. (wartość współczynnika BCF Mn – 0,01),
- miedzi, niklu i chromu na glebie punktu 3 Z. (wartość współczynnika BCF: Cu – 0,06; Ni – 0,10; Cr – 0,08),
- kadmu i rtęci na glebie punktu 5 Z. (wartość współczynnika BCF Cd – 0,00; Hg – 0,02).

➤ ***Betula pendula* wykazała się:**

1) najwyższą bioakumulacją (BCF)

- ołowiu, miedzi i niklu na glebie punktu 4 D.G. (wartość współczynnika BCF: Pb – 0,12; Cu – 0,75; Ni – 0,23), przy czym bioakumulacja niklu na glebach punktu 2 Z. wykazała taką samą wartość współczynnika BCF (0,23),
- chromu na glebie punktu 2 D.G. (wartość współczynnika BCF Cr – 0,18),

- cynku i kadmu na glebie punktu 2 Z. (wartość współczynnika BCF Zn – 2,05; Cd – 3,95),
- manganu na glebie punktu 5 Z. (wartość współczynnika BCF Mn – 0,16),
- rtęci na glebie punktu 6 D.G. (wartość współczynnika BCF Hg – 0,12).

2) najniższą bioakumulacją (BCF)

- cynku, niklu i manganu na glebie punktu 2 D.G. (wartość współczynnika BCF: Zn – 0,14; Ni – 0,12; Mn – 0,00),
- miedzi na glebie punktu 2 Z. (wartość współczynnika BCF Cu – 0,04),
- kadmu, ołowiu, niklu, chromu i rtęci na glebie punktu 5 Z. (wartość współczynnika BCF: Cd – 0,00; Pb – 0,02; Ni – 0,12; Cr – 0,09; Hg – 0,01).

➤ *Taraxacum officinale* wykazał się:

1) najwyższą bioakumulacją (BCF)

- cynku i manganu na glebie punktu 2 Z. (wartość współczynnika BCF: Zn – 2,67; Mn – 0,37),
- kadmu na glebie punktu 3 Z. (wartość współczynnika BCF Cd – 245),
- niklu na glebie punktu 5 Z. (wartość współczynnika BCF Ni – 2,75),
- ołowiu, miedzi i rtęci na glebie punktu 4 D.G. (wartość współczynnika BCF: Pb – 0,29; Cu – 3,31; Hg – 0,65),
- chromu na glebie punktu 6 D.G. (wartość współczynnika BCF: Cr – 2,08).

2) najniższą bioakumulacją (BCF)

- cynku, kadmu i manganu na glebie punktu 2 D.G. (wartość współczynnika BCF: Zn – 0,21; Cd – 0,25; Mn – 0,05),
- niklu na glebie punktu 6 D.G. (wartość współczynnika BCF Ni – 0,91),
- miedzi na glebie punktu 2 Z. (wartość współczynnika BCF Cu – 0,29),
- chromu na glebie punktu 3 Z. (wartość współczynnika BCF Cr – 0,27),
- ołowiu i rtęci na glebie punktu 5 Z. (wartość współczynnika BCF Pb – 0,04; Hg – 0,09).

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz uzyskanych wartości współczynnika BCF można stwierdzić, że ww. rośliny wykazują zróżnicowany potencjał akumulacyjny poszczególnych metali.

Najwyższą biokoncentrację (BCF) cynku wykazywały wszystkie analizowane rośliny, tj. *Sinapis alba* L., *Triticum aestivum* L., *Betula pendula* i *Taraxacum officinale* w glebach punktu 2 Z., natomiast miedzi w glebach punktu 4 D.G.

Wartości współczynnika BCF dla *Sinapis alba* L. uprawianej na glebach z obszaru oddziaływania Koksowni w Dąbrowie Górniczej wynosiły dla:

- Zn od 0,06 do 0,26 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cd od 0,12 do 0,43 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Pb od 0,01 do 0,08 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cu od 0,37 do 0,63 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Ni od 0,20 do 0,36 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cr od 0,22 do 0,24 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Mn od 0,04 do 0,14 (najwyższy w punkcie 4 D.G.) oraz
- Hg od 0,11 do 0,14 (najwyższy w punkcie 4 D.G. i 6 D.G. – taka sama wartość współczynnika BCF).

Najniższą wartość współczynnika BCF Zn, Cd, Pb, Ni, Cr, Mn i Hg wykazała *Sinapis alba* L. wysiana na glebach punktu 2 D.G.

Wartości współczynnika BCF dla *Sinapis alba* L. uprawianej na glebach z obszaru oddziaływania Koksowni w Zdzeszowicach wyniosły dla:

- Zn od 0,23 do 0,68 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cd od 0,40 do 2,57 (najwyższy w punkcie 5 Z.),
- Pb od 0,03 do 0,13 (najwyższy w punkcie 3 Z.),
- Cu od 0,10 do 0,22 (najwyższy w punkcie 3 Z.),
- Ni od 0,17 do 0,35 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cr od 0,19 do 0,36 (najwyższy w punkcie 5 Z.),
- Mn od 0,13 do 0,24 (najwyższy w punkcie 5 Z.) oraz
- Hg od 0,13 do 0,22 (najwyższy w punkcie 2 Z. i 3 Z. – taka sama wartość wskaźnika BCF).

Najniższą wartość współczynnika BCF Pb, Cu, Cr, Mn i Hg wykazała *Sinapis alba* L. wysiana na glebach punktu 2 Z. (przy czym taką samą wartość współczynnika BCF Mn i Hg oznaczono dla *Sinapis alba* L. wysianej na glebach punktu 3 Z.). Najniższą wartość współczynnika BCF Cd i Ni wykazała *Sinapis alba* L. uprawiana na glebach punktu 3 Z. oraz Zn na glebach punktu 5 Z.

Wartości współczynnika BCF dla *Triticum aestivum* L. uprawianej na glebach z obszaru oddziaływania Koksowni w Dąbrowie Górniczej wynosiły dla:

- Zn od 0,05 do 0,18 (najwyższy w punkcie 6 D.G.),
- Cd od 0,05 do 0,37 (najwyższy w punkcie 6 D.G.),
- Pb od 0,01 do 0,22 (najwyższy w punkcie 6 D.G.),
- Cu od 0,24 do 0,50 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Ni od 1,01 do 5,48 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cr od 0,25 do 0,41 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Mn od 0,01 do 0,13 (najwyższy w punkcie 4 D.G.) oraz
- Hg od 0,12 do 0,35 (najwyższy w punkcie 6 D.G.).

Najniższą wartość współczynnika BCF Zn, Cd, Pb, Cu, Cr i Hg wykazała *Triticum aestivum* L. wysiana na glebach punktu 2 D.G., natomiast Ni i Mn na glebach punktu 6 D.G.

Wartości współczynnika BCF dla *Triticum aestivum* L. uprawianej na glebach z obszaru oddziaływania Koksowni w Zdziechowicach wyniosły dla:

- Zn od 0,07 do 0,40 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cd od 0,00 do 3,01 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Pb od 0,03 do 0,11 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cu od 0,06 do 0,12 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Ni od 0,10 do 0,88 (najwyższy w punkcie 5 Z.),
- Cr od 0,08 do 0,21 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Mn od 0,08 do 0,16 (najwyższy w punkcie 2 Z.) oraz
- Hg od 0,02 do 0,07 (najwyższy w punkcie 3 Z.).

Najniższą wartość współczynnika BCF Zn, Cu, Ni, Cr i Mn wykazała *Triticum aestivum* L. wysiana na glebach punktu 3 Z. (przy czym taką samą wartość wskaźnika BCF Zn dla opisywanej rośliny oznaczono na glebach punktu 5 Z.), natomiast najniższą wartość współczynnika BCF Cd, Pb i Hg wykazała *Triticum aestivum* L. wysiana na glebach punktu 5 Z.

Wartości współczynnika BCF dla *Betula pendula* rosnącej na glebach w obszarze oddziaływania Koksowni w Dąbrowie Górniczej wyniosły dla:

- Zn od 0,14 do 0,57 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cd od 0,10 do 0,25 (najwyższy w punkcie 6 D.G.),
- Pb od 0,03 do 0,12 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cu od 0,31 do 0,75 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Ni od 0,12 do 0,23 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cr od 0,17 do 0,18 (najwyższy w punkcie 2 D.G.),
- Mn od 0,00 do 0,10 (najwyższy w punkcie 4 D.G.) oraz
- Hg od 0,09 do 0,12 (najwyższy w punkcie 6 D.G.).

Najniższą wartość współczynnika BCF Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i Mn wykazała *Betula pendula* rosnąca na glebach punktu 2 D.G., natomiast Cr na glebach punktów 4 D.G. i 6 D.G., a Hg na glebach punktu 4 D.G.

Wartości współczynnika BCF dla *Betula pendula* rosnącej na glebach w obszarze oddziaływania Koksowni w Zdziechowicach wyniosły dla:

- Zn od 0,24 do 2,05 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cd od 0,00 do 3,95 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Pb od 0,02 do 0,05 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cu od 0,04 do 0,07 (najwyższy w punkcie 5 Z.),
- Ni od 0,12 do 0,23 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cr od 0,09 do 0,11 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Mn od 0,02 do 0,16 (najwyższy w punkcie 5 Z.) oraz
- Hg 0,01 i 0,03.

Wartości współczynnika BCF dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach w obszarze oddziaływania Koksowni w Dąbrowie Górniczej wyniosły dla:

- Zn od 0,21 do 0,63 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cd od 0,25 do 1,34 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Pb od 0,11 do 0,29 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),

- Cu od 1,46 do 3,31 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Ni od 0,91 do 1,79 (najwyższy w punkcie 4 D.G.),
- Cr od 0,67 do 2,08 (najwyższy w punkcie 6 D.G.),
- Mn od 0,05 do 0,30 (najwyższy w punkcie 4 D.G.) oraz
- Hg od 0,37 do 0,65 (najwyższy w punkcie 4 D.G.).

Najniższą wartość współczynnika BCF Zn, Cd, Pb, Mn i Hg wykazał *Taraxacum officinale* rosnący na glebach punktu 2 D.G., Cu i Ni na glebach punktu 6 D.G., natomiast Cr na glebach punktu 4 D.G.

Wartości współczynnika BCF dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach w obszarze oddziaływania Koksowni w Zdziechowicach wyniosły dla:

- Zn od 0,22 do 2,67 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cd od 3,48 do 245 (najwyższy w punkcie 3 Z.),
- Pb od 0,04 do 0,09 (najwyższy w punkcie 2 Z.),
- Cu od 0,29 do 0,51 (najwyższy w punkcie 5 Z.),
- Ni od 1,01 do 2,75 (najwyższy w punkcie 5 Z.),
- Cr od 0,27 do 0,43 (najwyższy w punkcie 2 Z. i 5 Z.),
- Mn od 0,20 do 0,37 (najwyższy w punkcie 2 Z.) oraz
- Hg od 0,09 do 0,24 (najwyższy w punkcie 3 Z.).

Najniższą wartość współczynnika BCF Cu i Ni wykazał *Taraxacum officinale* rosnący na glebach punktu 2 Z., Cr i Mn na glebach punktu 3 Z., natomiast Zn, Cd, Pb i Hg na glebach punktu 5 Z.

W zależności od wartości wskaźnika biokoncentracji, roślinom przypisano odpowiedni stopień akumulacji metali (wg wskaźników podanych przez Kabata-Pendias, Pendias, 1999) :

- BCF od 0,001 do 0,01 brak (kumulacja nie występuje),
- BCF > 0,01 do 0,1 słaby stopień kumulacji,
- BCF > 0,1 do 1 średni stopień kumulacji,
- BCF > 1 do 10 intensywny stopień kumulacji.

Uzyskane wartości wskaźnika oraz przypisane stopnie akumulacji metali pozwalają stwierdzić, że:

intensywnym stopniem biokoncentracji:






- **cynku** wykazywały się liście *Betula pendula* oraz korzeń *Taraxacum officinale* w punkcie 2 Z.,
- **kadmu** wykazała się *Sinapis alba* L. uprawiana na glebach punktu 2 Z. i 5 Z., *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktu 2 Z., liście *Betula pendula* zebrane ze stanowiska 2 Z., kwiatostan, łodyga i liście oraz korzeń *Taraxacum officinale* zebrane ze stanowisk 4 D.G., 2 Z. i 3 Z., a także łodyga i liście oraz korzeń ww. rośliny zebranej ze stanowiska 5 Z.,
- **miedzi** wykazał się korzeń *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktu 2 D.G. oraz kwiatostan i korzeń ww. rośliny zebranej ze stanowiska 4 D.G.,
- **niklu** wykazała się *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach z Dąbrowy Górniczej oraz korzeń *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktów 4 D.G. i 5 Z.,

Tabela 23. Stopień akumulacji metali przez rośliny (wg wskaźników podanych przez Kabata-Pendias, Pendias, 1999)

Roślina	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Stopień akumulacji metali							
		Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn	Hg
<i>Sinapis alba</i> L.	2 D.G.	slaby	średni	slaby	średni	średni	średni	slaby	średni
	4 D.G.	średni	średni	slaby	średni	średni	średni	średni	średni
	6 D.G.	średni	średni	slaby	średni	średni	średni	slaby	średni
	2 Z.	średni	intensywny	slaby	slaby	średni	średni	średni	średni
	3 Z.	średni	średni	średni	średni	średni	średni	średni	średni
	5 Z.	średni	intensywny	slaby	średni	średni	średni	średni	średni
<i>Triticum aestivum</i> L.	2 D.G.	slaby	slaby	slaby	średni	intensywny	średni	slaby	średni
	4 D.G.	średni	średni	średni	średni	intensywny	średni	średni	średni
	6 D.G.	średni	średni	średni	średni	intensywny	średni	slaby	średni
	2 Z.	średni	intensywny	średni	średni	średni	średni	średni	slaby
	3 Z.	slaby	średni	slaby	slaby	slaby	slaby	slaby	slaby
	5 Z.	slaby	brak	slaby	slaby	średni	slaby	średni	slaby
<i>Betula pendula</i> (liście)	2 D.G.	średni	slaby	slaby	średni	średni	średni	brak	slaby
	4 D.G.	średni	slaby	średni	średni	średni	średni	slaby	slaby
	6 D.G.	średni	slaby	slaby	średni	średni	średni	slaby	średni
	2 Z.	intensywny	intensywny	slaby	slaby	średni	średni	slaby	slaby
	3 Z.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
	5 Z.	średni	brak	slaby	slaby	średni	slaby	średni	slaby

<i>Turaxacum officinale</i>	kwiatostan		slaby	brak	slaby	średni	średni	średni	średni	slaby	slaby	slaby
	lodyga i liście	2 D. G.	slaby	średni	slaby	średni	średni	średni	średni	slaby	slaby	średni
	korzeń		średni	średni	slaby	intensywny	średni	średni	średni	brak		średni
	cała roślina		średni	średni	średni	intensywny	średni	intensywny	intensywny	slaby	slaby	średni
	kwiatostan		slaby	średni	slaby	intensywny	średni	średni	średni	slaby	slaby	slaby
	lodyga i liście	4 D. G.	średni	średni	slaby	średni	średni	średni	średni	slaby	slaby	średni
	korzeń		średni	średni	średni	intensywny	intensywny	intensywny	intensywny	średni	średni	średni
	cała roślina		średni	intensywny	średni	intensywny	intensywny	intensywny	intensywny	średni	średni	średni
	kwiatostan		slaby	brak	slaby	slaby	średni	średni	intensywny	slaby	slaby	slaby
	lodyga i liście	6 D. G.	średni	średni	slaby	średni	średni	średni	średni	slaby	slaby	średni
	korzeń		średni	średni	średni	średni	średni	średni	średni	slaby	slaby	średni
	cała roślina		średni	średni	średni	intensywny	intensywny	intensywny	intensywny	średni	średni	średni
	kwiatostan	2 Z.	średni	intensywny	slaby	slaby	średni	średni	średni	slaby	slaby	slaby
	lodyga i liście		średni	intensywny	slaby	slaby	slaby	średni	średni	średni	średni	slaby
	korzeń		intensywny	intensywny	slaby	slaby	średni	średni	średni	średni	średni	slaby
	cała roślina		intensywny	intensywny	slaby	slaby	średni	intensywny	intensywny	średni	średni	średni
	kwiatostan	3 Z.	slaby	intensywny	slaby	slaby	średni	średni	średni	slaby	slaby	slaby
	lodyga i liście		średni	intensywny	slaby	slaby	średni	średni	średni	slaby	slaby	slaby
	korzeń		średni	intensywny	slaby	slaby	średni	średni	średni	slaby	slaby	slaby
	cała roślina		średni	intensywny	slaby	slaby	średni	intensywny	intensywny	średni	średni	średni
	kwiatostan	5 Z.	slaby	slaby	slaby	slaby	średni	średni	intensywny	slaby	slaby	slaby
	lodyga i liście		slaby	intensywny	slaby	slaby	średni	średni	intensywny	slaby	slaby	slaby
	korzeń		slaby	intensywny	slaby	slaby	średni	intensywny	intensywny	slaby	slaby	slaby
	cała roślina		średni	intensywny	slaby	slaby	średni	intensywny	intensywny	średni	średni	slaby

Stopień akumulacji metali przez rośliny

 – brak;
  – slaby;
  – średni;
  – intensywny;
  – brak danych

- **chromu** wykazał się kwiatostan *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktu 6 D.G.

słabym stopniem biokoncentracji:

- **cynku** wykazała się *Sinapis alba* L. uprawiana na glebie punktu 2 D.G., *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktów 2 D.G., 3 Z. i 5 Z., kwiatostan (zebrany ze stanowisk 2, 4 i 6 w Dąbrowie Górniczej oraz 3 i 5 w Zdziechowicach) łodyga i liście (zebrane ze stanowisk 2 D.G. i 5 Z.) oraz korzeń (zebrany ze stanowiska 5 Z.) *Taraxacum officinale*,
- **kadm** wykazała się *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktu 2 D.G., liście *Betula pendula* zebrane ze stanowisk 2 D.G., 4 D.G. i 6 D.G. oraz kwiatostan *Taraxacum officinale* zebranego ze stanowiska 5 Z.,
- **ołowiu** wykazała się *Sinapis alba* L. uprawiana na glebach punktów 2 D.G., 4 D.G., 6 D.G., 2 Z. i 5 Z., *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktów 2 D.G., 3 Z. i 5 Z., liście *Betula pendula* zebrane w punktach 2 D.G., 6 D.G., 2 Z. i 5 Z., kwiatostan, łodyga i liście *Taraxacum officinale* zebranego ze stanowisk 2, 4 i 6 w Dąbrowie Górniczej oraz 2, 3 i 5 w Zdziechowicach, a także korzeń ww. rośliny rosnącej na glebach punktów 2 D.G. oraz 2, 3 i 5 Z.,
- **miedzi** wykazała się *Sinapis alba* L. uprawiana na glebach punktu 2 Z., *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktów 3 Z. i 5 Z., liście *Betula pendula* zebrane w punktach 2 Z. i 5 Z. oraz kwiatostan (stanowiska 6 D.G. i 2 Z.) i łodyga z liśćmi (stanowisko 2 Z.) *Taraxacum officinale*,
- **niklu** wykazała się *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktu 3 Z.,
- **chromu** wykazała się *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktów 3 Z. i 5 Z., liście *Betula pendula* zebrane z obszaru oznaczonego punktem 5 Z. oraz kwiatostan, łodyga i liście *Taraxacum officinale* zebranego ze stanowiska 3 Z.,
- **manganu** wykazała się *Sinapis alba* L. uprawiana na glebach punktów 2 D.G. i 6 D.G., *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktów 2 D.G., 6 D.G. oraz 3 Z., liście *Betula pendula* zebrane z obszarów oznaczonych 4 D.G., 6 D.G. oraz 2 Z., kwiatostan *Taraxacum officinale* zebranego ze stanowisk 2, 4 i 6 w Dąbrowie Górniczej oraz 2, 3 i 5 w Zdziechowicach, łodyga i liście ww. rośliny zebrane ze stanowisk 2, 4 i 6 w Dąbrowie Górniczej oraz 3 i 5 w Zdziechowicach, a także korzeń mniszka pospolitego rosnącej na glebach punktów 6 D.G. oraz 3 i 5 Z.,
- **rtęci** wykazała się *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebach punktu 2 Z., liście *Betula pendula* zebrane ze stanowiska 2 D.G., 4 D.G., 2 Z. i 5 Z., kwiatostan *Taraxacum officinale* zebrany w punktach 2, 4 i 6 w Dąbrowie Górniczej oraz 2, 3 i 5 w Zdziechowicach, a także korzeń, łodyga i liście ww. rośliny zebranej ze wszystkich ww. stanowisk w Zdziechowicach.

Żadna z analizowanych roślin nie wykazała się intensywnością w pobieraniu ołowiu, manganu i rtęci. *Triticum aestivum* L. uprawiana na glebie pobranej

z punktu 5 Z., liście *Betula pendula* zebrane ze stanowiska 5 Z. oraz kwiatostan *Taraxacum officinale* zebranego ze stanowisk 2 D.G. i 6 D.G. nie akumulowały kadmu, natomiast liście *Betula pendula* oraz korzeń *Taraxacum officinale* zebrane ze stanowiska 2 D.G. – manganu. Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias (1999) mangan, nikiel i cynk zaliczają się do pierwiastków średnio mobilnych, natomiast kadm, miedź, chrom, ołów i rtęć do słabo przemieszczanych, co zostało potwierdzone w uzyskanych badaniach. **W pozostałych punktach** badane rośliny, tj. *Sinapis alba* L., *Triticum aestivum* L., liście *Betula pendula* i *Taraxacum officinale* **charakteryzowały się średnim stopniem akumulacji poszczególnych metali.**

7.7.2. Wskaźnik translokacji (Ti)


Wskaźnik translokacji (Ti) daje informacje nt. ilości metali (wyrażony w %), jaka przemieściła się z korzeni roślin do części nadziemnych. Wartość wskaźnika Ti obliczono dla *Taraxacum officinale* pobranego z obszaru doświadczalnego w Dąbrowie Górniczej i Zdzeszowicach.

Najwyższe wartości opisywanego wskaźnika dla cynku (168,36%) i ołowiu (178,22%) otrzymano dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktu 5 Z. Z kolei dla kadmu, miedzi i rtęci najwyższą wartość wskaźnika translokacji otrzymano dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktu 3 Z. (odpowiednio 250% – dla Cd, 183,74% – dla Cu i 1,74% – dla Hg). Wskaźnik Ti dla niklu w najwyższej wartości uzyskano dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktu 2 Z. (229,80%), dla chromu dla ww. rośliny rosnącej na glebach punktu 6 D.G. (695,04%). Najwyższą wartość wskaźnika translokacji manganu otrzymano dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktu 2 D.G. (1 671,25%).

Tabela 24. Wartość wskaźnika translokacji (Ti) dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic

Lp.	Roślina	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Ti – indeks translokacji [%]							
			Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Cr	Mn	Hg
1.	<i>Taraxacum officinale</i>	2 D.G.	91,7	78,7	107	107	73,4	61,3	1 670	0,75
2.		4 D.G.	102	106	125	140	63,8	136	90,1	0,70
3.		6 D.G.	103	50,0	83,5	79,2	120	695	84,7	1,20
4.		2 Z.	121	102	130	138	230	178	130	1,17
5.		3 Z.	147	250	129	184	28,1	136	174	1,74
6.		5 Z.	168	66,7	178	183	117	179	172	0,70

 – najwyższe wartości wskaźnika Ti [%]

 – najniższe wartości wskaźnika Ti [%]

Ti dla cynku i chromu w najniższej wartości otrzymano dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktu 2 D.G. (odpowiednio 91,7% i 61,3%), dla kadmu, ołowiu, miedzi i manganu dla *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach punktu 6 D.G. (odpowiednio 50,0%, 83,5%, 79,2% i 84,7%), natomiast dla niklu dla *Taraxacum officinale* ze stanowiska 2 Z. (28,1%).

7.7.3. Indeks geokumulacyjny – rośliny

Do obliczania ww. indeksu geokumulacyjnego wykorzystano średnie geometryczne zawartości metali dla *Taraxacum officinale* na terenie Polski, ustalone przez Kabatę-Pendias i Dudkę (1991). Wartości te podano w tabeli 25.

Tabela 25. Zawartość metali w *Taraxacum officinale* na obszarze Polski

Lp.	Metal	Zawartość w korzeniu <i>Taraxacum officinale</i>	Zawartość w liściach <i>Taraxacum officinale</i>
1.	Cd	0,40	0,60
2.	Pb	0,97	3,53
3.	Cu	11,83	9,38
4.	Zn	45,11	23,24
5.	Mn	51,54	16,58
6.	Ni	1,94	1,17

Tabela 26. Kolory zastosowane do oznaczenia klas indeksu geokumulacyjnego wg Müller (1979)

Klasa	Wartość	Jakość danego elementu	Oznaczenie zastosowane w tabelach z wynikami
0	$I_{geo} < 0$	Praktycznie niezanieczyszczony	
1	$0 < I_{geo} < 1$	Słabo zanieczyszczony	
2	$1 < I_{geo} < 2$	Średnio zanieczyszczony	
3	$2 < I_{geo} < 3$	Umiarkowanie mocno zanieczyszczony	
4	$3 < I_{geo} < 4$	Silnie zanieczyszczony	
5	$4 < I_{geo} < 5$	Umiarkowanie ekstremalnie zanieczyszczony	
6	$< 5 I_{geo}$	Ekstremalnie zanieczyszczony	

Tabela 27. Wartość indeksu geokumulacyjnego (I_{geo}) dla korzenia *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej i Zdziezszowic (kolory zastosowane w poniższej tabeli odpowiadają klasie indeksu geokumulacyjnego wg Müller (1979), zestawiono w tabeli 26)

Lp.	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Część rośliny	Indeks geokumulacyjny w <i>Taraxacum officinale</i>					
			Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Mn
1.	2 D.G.	korzeń	1,65	1,22	3,79	-0,06	2,53	-3,78
2.	4 D.G.	korzeń	1,15	1,50	3,00	-0,30	2,68	0,41
3.	6 D.G.	korzeń	0,95	0,87	3,12	-0,33	1,52	0,00
4.	2 Z.	korzeń	1,41	1,70	2,08	0,19	1,74	-0,30
5.	3 Z.	korzeń	0,24	0,22	1,53	-0,53	4,06	-0,96
6.	5 Z.	korzeń	-0,46	0,00	1,80	-0,31	4,10	-1,14

Uzyskane wartości indeksu geokumulacyjnego dla *Teraxacum officinale* zebranego w tych punktach, w których oznaczono najwyższe wartości metali i wykonano sekwencyjną ekstrakcję chemiczną, pozwalają stwierdzić, że wg klasyfikacji Müller (1979) **korzeń *Taraxacum officinale*:**

z terenu Dąbrowy Górniczej jest:

- silnie zanieczyszczony ($3 < I_{geo} < 4$) **ołowiem** (punkt 2 D.G., 4 D.G. i 6 D.G.),
- umiarkowanie mocno zanieczyszczony ($2 < I_{geo} < 3$) **niklem** (punkt 2 D.G. i 4 D.G.),
- średnio zanieczyszczony ($1 < I_{geo} < 2$) **cynkiem i kadmem** (punkt 2 D.G. i 4 D.G.) oraz **niklem** (punkt 6 D.G.),
- słabo zanieczyszczony ($0 < I_{geo} < 1$) **cynkiem i kadmem** (punkt 6 D.G.) oraz manganem (punkt 4 D.G.) oraz
- praktycznie niezanieczyszczony ($I_{geo} < 0$) **miedzią** (we wszystkich punktach) i **manganem** (punkt 2 D.G. i 6 D.G.).

z terenu Zdziezszowic jest:

- umiarkowanie ekstremalnie zanieczyszczony ($4 < I_{geo} < 5$) **niklem** (punkt 3 Z. i 5 Z.),
- umiarkowanie mocno zanieczyszczony ($2 < I_{geo} < 3$) **ołowiem** (punkt 2 Z.),
- średnio zanieczyszczony ($1 < I_{geo} < 2$) **cynkiem, kadmem i niklem** (punkt 2 Z.), oraz **ołowiem** (punkt 3 Z. i 5 Z.),
- słabo zanieczyszczony ($0 < I_{geo} < 1$) **cynkiem i kadmem** (punkt 3 Z.) oraz **miedzią** (punkt 2 Z.),
- praktycznie niezanieczyszczony ($I_{geo} < 0$) **manganem** (we wszystkich punktach), **miedzią** (punkt 3 Z. i 5 Z.) oraz **cynkiem i kadmem** (punkt 5 Z.).

Tabela 28. Wartość indeksu geokumulacyjnego (I_{geo}) dla liści *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej i Zdziezowic Zdziezowic (kolory zastosowane w poniższej tabeli odpowiadają klasie indeksu geokumulacyjnego wg Müller (1979), zestawiono w tabeli 26)

Lp.	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Część rośliny	Indeks geokumulacyjny w <i>Taraxacum officinale</i>					
			Zn	Cd	Pb	Cu	Ni	Mn
1.	2 D.G.	liście	1,92	0,29	1,22	-0,90	2,18	1,33
2.	4 D.G.	liście	1,62	0,53	0,25	-0,57	1,95	1,31
3.	6 D.G.	liście	1,36	-0,71	0,39	-0,51	1,55	0,91
4.	2 Z.	liście	1,99	0,47	-0,39	0,03	2,38	1,10
5.	3 Z.	liście	1,18	0,00	-0,75	-0,36	1,81	0,93
6.	5 Z.	liście	0,03	-1,17	-0,58	-0,34	3,26	0,25

Na podstawie obliczonych wartości współczynnika geokumulacyjnego dla liści *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej można stwierdzić, że są one:

- umiarkowanie mocno zanieczyszczone ($2 < I_{geo} < 3$) **niklem** (punkt 2 D.G.),
- średnio zanieczyszczone ($1 < I_{geo} < 2$) **cynkiem** (we wszystkich punktach), **ołowiem** (punkt 1 D.G.), **niklem** (punkt 4 D.G. i 6 D.G.) i **manganem** (punkt 1 D.G. i 4 D.G.),
- słabo zanieczyszczone ($0 < I_{geo} < 1$) **kadmem** (punkt 2 D.G. i 6 D.G.) oraz **ołowiem** (punkt 4 D.G. i 6 D.G.),
- praktycznie niezanieczyszczone ($I_{geo} < 0$) **miedzią** (we wszystkich punktach) i **kadmem** (punkt 6 D.G.).

Na podstawie obliczonych wartości współczynnika geokumulacyjnego dla liści *Taraxacum officinale* ze Zdziezowic można stwierdzić, że są one:

- silnie zanieczyszczone ($3 < I_{geo} < 4$) **niklem** (punkt 5 Z.),
- umiarkowanie mocno zanieczyszczone ($2 < I_{geo} < 3$) **niklem** (punkt 2 Z.),
- średnio zanieczyszczone ($1 < I_{geo} < 2$) **cynkiem** (punkt 2 Z. i 3 Z.), **niklem** (punkt 3 Z.) oraz **manganem** (punkt 2 Z.),
- słabo zanieczyszczone ($0 < I_{geo} < 1$) **cynkiem** (punkt 5 Z.), **kadmem** i **miedzią** (punkt 5 Z.) oraz **manganem** (punkt 3 Z. i 5 Z.),
- praktycznie niezanieczyszczone ($I_{geo} < 0$) **ołowiem** (we wszystkich punktach) oraz **kadmem** i **miedzią** (punkt 3 Z. i 5 Z.).

7.7.4. Indeks geokumulacyjny – gleby

W tabelach nr 29 i 30 podano wartości indeksu geokumulacyjnego obliczone dla gleb z Dąbrowy Górniczej i Zdziezowic. Do obliczenia indeksu geokumulacyjnego wykorzystano wartość odniesienia, odpowiadającą średniej geometrycznej zawartości metali ciężkich przyjętej za

naturalną w glebach Polski, które dla poszczególnych metali wynoszą: Cd – 0,21 mg/kg_{s.m.}, Cu – 6,5 mg/kg_{s.m.}, Ni – 6,2 mg/kg_{s.m.}, Pb – 13,6 mg/kg_{s.m.} oraz Zn – 32,4 mg/kg_{s.m.} (Terelak i in., 2000).

Tabela 29. Wartość indeksu geokumulacyjnego (I_{geo}) dla gleb z Dąbrowy Górniczej (kolory zastosowane w poniższej tabeli odpowiadają klasie indeksu geokumulacyjnego wg Müller (1979), zestawiono w tabeli 26)

Lp.	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Indeks geokumulacyjny				
		Metal				
		Cu	Zn	Cd	Ni	Pb
1.	1 D.G.	-0,32	1,96	2,34	-7,05	1,52
2.	2 D.G.	0,16	5,27	4,92	-7,28	4,01
3.	3 D.G.	-1,04	2,62	3,26	-7,54	1,84
4.	4 D.G.	-0,92	3,09	2,72	-7,86	1,94
5.	5 D.G.	-0,55	2,80	3,33	-7,28	2,16
6.	6 D.G.	0,45	3,92	3,51	-6,69	2,62

Tabela 30. Wartość indeksu geokumulacyjnego (I_{geo}) dla gleb ze Zdziezowic (kolory zastosowane w poniższej tabeli odpowiadają klasie indeksu geokumulacyjnego wg Müller (1979), zestawiono w tabeli 26)

Lp.	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Indeks geokumulacyjny				
		Metal				
		Cu	Zn	Cd	Ni	Pb
1.	1 Z.	-0,14	0,73	-0,45	-8,28	-0,26
2.	2 Z.	4,02	1,53	-0,73	-3,39	2,86
3.	3 Z.	3,15	3,12	-4,98	-5,28	3,00
4.	4 Z.	1,06	2,12	2,26	-5,95	1,23
5.	5 Z.	2,74	3,85	-0,73	-6,69	3,76
6.	6 Z.	0,54	2,01	-4,98	-8,86	2,25

Müller (1979) wyróżniła 6 klas indeksu geokumulacyjnego, które przedstawiono w tabeli nr 27. Na podstawie uzyskanych wyników oraz klasyfikacji zaproponowanej przez Müller (1979) glebom z Dąbrowy Górniczej i ze Zdziezowic przypisano właściwy stopień zanieczyszczenia.

Na podstawie obliczonych wartości indeksu geokumulacyjnego metali w badanych glebach można stwierdzić, że:

gleby z Dąbrowy Górniczej są:

- ekstremalnie zanieczyszczone ($5 < I_{geo}$) **cynkiem** (gleby punktu 2 D.G.),
- umiarkowanie ekstremalnie zanieczyszczone ($4 < I_{geo} < 5$) **kadmem i ołowiem** (gleby punktu 2 D.G.),

- silnie zanieczyszczone ($3 < I_{geo} < 4$) **cynkiem** (gleby punktu 4 D.G. i 6 D.G.) oraz **kadmem** (gleby punktu 3 D.G., 5 D.G. i 6 D.G.),
- umiarkowanie mocno zanieczyszczone ($2 < I_{geo} < 3$) **cynkiem** (gleby punktu 3 D.G. i 5 D.G.), **kadmem** (gleby punktu 1 D.G. i 4 D.G.) oraz **ołowiem** (gleby punktu 5 D.G. i 6 D.G.),
- średnio zanieczyszczone ($1 < I_{geo} < 2$) **cynkiem** (gleby punktu 1 D.G.) i **ołowiem** (gleby punktu 1 D.G., 3 D.G. i 4 D.G.),
- słabo zanieczyszczone ($0 < I_{geo} < 1$) **miedzią** (gleby punktu 2 D.G. i 6 D.G.) oraz
- praktycznie niezanieczyszczone ($I_{geo} < 0$) **niklem** (gleby wszystkich punktów), **kadmem** (gleby punktu 2 D.G.) oraz **miedzią** (gleby punktu 1 D.G., 3 D.G., 4 D.G. i 5 D.G.).

gleby ze Zdieszowic są:

- umiarkowanie ekstremalnie zanieczyszczone ($4 < I_{geo} < 5$) **miedzią** (gleby punktu 2 Z.),
- silnie zanieczyszczone ($3 < I_{geo} < 4$) **miedzią** (gleby punktu 4 Z.), **cynkiem** (gleby punktu 3 Z. i 5 Z.) oraz **ołowiem** (gleby punktu 5 Z.),
- umiarkowanie mocno zanieczyszczone ($2 < I_{geo} < 3$) **miedzią** (gleby punktu 5 Z.), **cynkiem** (gleby punktu 4 Z. i 6 Z.), **kadmem** (gleby punktu 4 Z.) oraz **ołowiem** (gleby punktu 2 Z., 3 Z. i 6 Z.),
- średnio zanieczyszczone ($1 < I_{geo} < 2$) **miedzią** i **ołowiem** (gleby punktu 4 Z.) oraz **cynkiem** (gleby punktu 2 Z.),
- słabo zanieczyszczone ($0 < I_{geo} < 1$) **miedzią** (gleby punktu 6 Z.) i **cynkiem** (gleby punktu 1 Z.) oraz
- praktycznie niezanieczyszczone ($I_{geo} < 0$) **niklem** (gleby wszystkich punktów), **kadmem** (wszystkie gleby poza glebami punktu 4 Z.) oraz **miedzią** (gleby punktu 1 Z.).

Podsumowanie

Zgodnie z klasyfikacją Müller (1979) opierającą się na wartościach indeksu geokumulacyjnego, można stwierdzić, że jedynie średnia ilość nagromadzonego cynku w glebach z Dąbrowy Górniczej (gleby punktu 2 D.G.) odpowiada klasie 6, czyli glebom ekstremalnie zanieczyszczonym. Koncentracja niklu zarówno w glebach z Dąbrowy Górniczej jak i ze Zdieszowic wskazuje, że gleby te są praktycznie niezanieczyszczone tym metalem. Gleby z Dąbrowy Górniczej są również praktycznie niezanieczyszczone lub słabo zanieczyszczone miedzią, natomiast gleby ze Zdieszowic praktycznie niezanieczyszczone kadmem.

8. Analiza statystyczna

W celu określenia siły związku pomiędzy wskaźnikami biologicznymi a zawartością metali ciężkich w glebie obliczono współczynnik korelacji liniowej Pearsona.

8.1. Współczynnik korelacji liniowej Pearsona dla wskaźników biologicznych

Tabela 31. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźnika biokoncentracji (BCF) metali w roślinach testowych oraz biodostępnej i całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie z obszaru badawczego w Dąbrowie Górniczej i Zdziechowicach

BCF									
Metal	Obszar badawczy	<i>Sinapis alba</i> L.		<i>Triticum aestivum</i> L.		<i>Betula pendula</i>		<i>Taraxacum officinale</i>	
		B	C	B	C	B	C	B	C
Cu	Dąbrowa Górnicza	-0,91	-1,00	-0,76	-0,94	-0,32	-0,63	-0,99	-0,97
	Zdziechowice	-0,92	-0,80	0,88	0,85	-1,00	-1,00	-0,07	-0,90
Zn	Dąbrowa Górnicza	-0,95	-0,91	-0,94	-0,97	-0,94	-0,90	-0,92	-0,87
	Zdziechowice	-0,57	-1,00	-0,54	-1,00	-1,00	-1,00	-0,58	-1,00
Cd	Dąbrowa Górnicza	-0,41	-0,66	-0,97	-0,85	-1,00	-0,96	-0,41	-0,67
	Zdziechowice	0,82	0,83	0,27	0,27	-1,00	-1,00	0,40	0,39
Ni	Dąbrowa Górnicza	-0,74	-0,80	-0,86	-0,67	-0,05	-0,99	-0,65	-0,87
	Zdziechowice	-0,30	-0,98	0,89	-0,39	-1,00	-1,00	0,78	-0,56
Pb	Dąbrowa Górnicza	-0,84	-0,89	-0,95	-0,92	-0,91	-0,95	-0,68	-0,75
	Zdziechowice	-0,29	-0,18	-0,72	-0,79	-1,00	-1,00	-0,53	-0,62
Cr	Dąbrowa Górnicza	-0,59	-0,30	-0,85	0,07	0,99	-0,67	-0,39	0,97
	Zdziechowice	0,99	0,01	-0,46	-0,82	-1,00	-1,00	0,48	-0,93
Mn	Dąbrowa Górnicza	-0,65	-0,84	-0,44	-0,68	-0,95	-1,00	-0,66	-0,84
	Zdziechowice	-0,54	-0,67	-0,84	-0,74	-1,00	-1,00	-0,84	-0,74

Objaśnienia:

B – formy biodostępne,

C – zawartość całkowita.



0,9 ≤ r < 1

0,7 ≤ r < 0,9

0,5 ≤ r < 0,7

0,3 ≤ r < 0,5

0,1 ≤ r < 0,3

0 < r < 0,1

r=0

Korelacja:

pełna

prawie pełna

bardzo wysoka

wysoka

przeciętna

słaba

niska

zmienne nie są skorelowane

Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźnika biokoncentracji (BCF) metali ciężkich w roślinach testowych (*Sinapis alba* L., *Triticum aestivum* L., *Betula pendula* oraz *Taraxacum officinale*) oraz biodostępnej i całkowitej zawartości tych pierwiastków w glebie wykazały, że:

- zawartość chromu w *Sinapis alba* L. korelowała z zawartością form biodostępnych tego metalu w glebach ze Zdziechowic. Podobną zależność (**prawie pełna korelacja**) uzyskano dla liści *Betula pendula* z Dąbrowy Górniczej,
- zawartość chromu w *Taraxacum officinale* korelowała z całkowitą zawartością tego metalu w glebach z Dąbrowy Górniczej (**prawie pełna korelacja**),
- zawartość niklu w *Triticum aestivum* L. oraz w *Taraxacum officinale* korelowała z zawartością form biodostępnych tego metalu w glebach ze Zdziechowic (**bardzo wysoka korelacja**),
- zawartość kadmu w *Sinapis alba* L. oraz miedzi w *Triticum aestivum* L. korelowała z zawartością form biodostępnych i zawartością całkowitą tego metalu w glebach ze Zdziechowic (**bardzo wysoka korelacja**).

Tabela 32. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla indeksu geokumulacyjnego (I_{geo}) metali w korzeniu i liściach *Taraxacum officinale* oraz biodostępnej i całkowitej zawartości tych pierwiastków w glebie obszaru badawczego w Dąbrowie Górniczej i Zdziechowicach (kolory odpowiadające wartościom współczynnika korelacji z tabeli 31)

Metal	Obszar badawczy	I_{geo} <i>Taraxacum officinale</i>			
		korzeń		liście	
		B	C	B	C
Cu	Dąbrowa Górnicza	-0,07	0,29	0,11	-0,25
	Zdziechowice	0,86	0,87	0,71	0,96
Zn	Dąbrowa Górnicza	0,85	0,90	0,73	0,80
	Zdziechowice	-0,81	-0,94	-0,93	-0,83
Cd	Dąbrowa Górnicza	0,22	-0,08	0,48	0,20
	Zdziechowice	0,34	0,33	-0,30	-0,30
Ni	Dąbrowa Górnicza	-0,93	0,17	-0,65	0,61
	Zdziechowice	0,75	0,73	0,76	-0,58
Pb	Dąbrowa Górnicza	0,99	1,00	1,00	1,00
	Zdziechowice	-0,05	-0,16	-0,07	-0,18
Mn	Dąbrowa Górnicza	-1,00	-0,96	0,46	0,19
	Zdziechowice	-0,26	-0,11	0,38	0,52

Objaśnienia:

B – formy biodostępne,

C – zawartość całkowita.

Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźnika indeksu geokumulacyjnego (I_{geo}) metali w korzeniach i liściach *Taraxacum officinale* oraz biodostępnej i całkowitej zawartości tych pierwiastków w glebie wykazały, że:

- zawartość ołowiu w korzeniach i liściach *Taraxacum officinale* korelowała z całkowitą zawartością tego metalu (**pełna korelacja**) oraz z biodostępnym ołowiem w glebach z Dąbrowy Górniczej (liście – **pełna korelacja**, korzeń – **prawie pełna korelacja**),
- zawartość miedzi w liściach *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic oraz zawartość cynku w korzeniach *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej korelowała z całkowitą zawartością ww. metali w glebie (**prawie pełna korelacja**),
- zawartość miedzi i niklu w liściach *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic korelowała z zawartością form biodostępnych obu metali w glebie, natomiast zawartość ww. metali (Cu i Ni) w korzeniach *Taraxacum officinale* korelowała zarówno z zawartością form biodostępnych, jak i całkowitą zawartością tych pierwiastków w glebie (**bardzo wysoka korelacja**),
- zawartość cynku w liściach *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej korelowała z zawartością form biodostępnych oraz jego całkowitą zawartością w glebie (**bardzo wysoka korelacja**), natomiast zawartość ww. metalu w korzeniach *Taraxacum officinale* korelowała z zawartością jego form biodostępnych w glebie (**bardzo wysoka korelacja**) i jego całkowitą zawartością w glebie (**prawie pełna korelacja**),
- zawartość niklu w liściach *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej korelowała z całkowitą zawartością tego metalu w glebie (**wysoka korelacja**),
- zawartość manganu w liściach *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic korelowała z całkowitą zawartością tego metalu w glebie (**wysoka korelacja**).

Tabela 33. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźników RSG, RRG i GI roślin testowych oraz biodostępnej i całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie z obszaru badawczego w Zdzeszowicach (kolory odpowiadające wartościom współczynnika korelacji z tabeli 31)

Obszar badawczy Zdzeszowice							
Roślina	Metal	RSG		RRG		GI	
		B	C	B	C	B	C
<i>Cucumis sativus</i> L.	Cu	0,31	-0,68	0,93	0,15	0,91	0,10
	Zn	1,00	0,52	0,59	-0,34	0,63	-0,29
	Cd	0,55	0,55	1,00	1,00	0,99	0,99
	Ni	0,95	-0,22	0,37	-0,90	0,41	-0,87
	Pb	1,00	0,99	0,60	0,50	0,64	0,55
	Cr	1,00	-0,15	0,61	-0,86	0,65	-0,84
	Mn	-0,54	-0,67	-0,99	-1,00	-0,99	-1,00

Obszar badawczy Zdzeszowice							
Roślina	Metal	RSG		RRG		GI	
		B	C	B	C	B	C
<i>Sinapis alba</i> L.	Cu	0,31	-0,68	0,39	-0,61	0,38	-0,62
	Zn	1,00	0,52	0,99	0,44	0,99	0,45
	Cd	0,55	0,55	0,63	0,63	0,62	0,62
	Ni	0,95	-0,22	0,92	-0,31	0,93	-0,30
	Pb	1,00	0,99	0,99	0,97	0,99	0,97
	Cr	1,00	-0,15	0,99	-0,24	0,99	-0,23
	Mn	-0,54	-0,67	-0,62	-0,74	-0,61	-0,73
<i>Lepidium sativum</i> L.	Cu	0,34	-0,65	0,75	-0,20	0,69	-0,29
	Zn	1,00	0,48	0,83	0,01	0,88	0,09
	Cd	0,59	0,59	0,90	0,90	0,86	0,86
	Ni	0,94	-0,26	0,66	-0,69	0,73	-0,63
	Pb	1,00	0,98	0,84	0,77	0,88	0,82
	Cr	1,00	-0,19	0,85	-0,64	0,89	-0,57
	Mn	-0,58	-0,70	-0,90	-0,96	-0,86	-0,93
<i>Triticum aestivum</i> L.	Cu	-0,99	-0,37	0,87	-0,01	0,47	-0,54
	Zn	-0,38	0,55	0,71	-0,19	0,97	0,36
	Cd	-0,99	-0,99	0,97	0,97	0,69	0,69
	Ni	-0,14	0,98	0,51	-0,82	0,89	-0,39
	Pb	-0,39	-0,29	0,72	0,63	0,98	0,95
	Cr	-0,41	0,96	0,73	-0,78	0,98	-0,32
	Mn	0,99	0,96	-1,00	-0,68	-0,68	-0,79

Objaśnienia:

B – formy biodostępne,

C – zawartość całkowita.

Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźnika względnego kiełkowania nasion (RSG), względnego wzrostu korzeni (RRG) oraz indeksu kiełkowania (GI) oraz zawartości całkowitej i form biodostępnych metali ciężkich w glebach pozwala stwierdzić, że dla wszystkich roślin testowych, tj. *Cucumis sativus* L., *Sinapis alba* L., *Lepidium sativum* L. oraz *Triticum aestivum* L. dużo większy wpływ na kiełkowanie oraz wzrost korzenia roślin miała obecność form biodostępnych metali niż ich zawartość całkowita w glebie (znacznie wyższy stopień korelacji).

Zawartość biodostępnych form cynku, ołowiu i chromu w glebach ze Zdzeszowic wykazały największy wpływ na kiełkowanie *Cucumis sativus* L., *Sinapis alba* L. oraz *Lepidium sativum* L. (pełna korelacja). Z kolei na wzrost długości korzenia *Cucumis sativus* L. największy wpływ miał udział form biodostępnych, jak i całkowita zawartość kadmu w glebie.

Tabela 34. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźników RSG, RRG i GI roślin testowych oraz biodostępnej i całkowitej zawartości metali ciężkich w glebie z obszaru badawczego w Dąbrowie Górniczej (kolory odpowiadające wartościom współczynnika korelacji z tabeli 31)

Obszar badawczy Dąbrowa Górnicza							
Roślina	Metal	RSG		RRG		GI	
		B	C	B	C	B	C
<i>Cucumis sativus</i> L.	Cu	0,22	-0,55	-0,37	-0,02	-0,89	-0,67
	Zn	-1,00	-1,00	0,77	0,84	0,18	0,28
	Cd	-0,94	-1,00	0,97	0,85	0,57	0,30
	Ni	-0,16	-1,00	-0,44	0,80	-0,92	0,21
	Pb	-0,99	-1,00	0,90	0,85	0,40	0,31
	Cr	-1,00	0,52	0,86	-0,92	0,33	-0,96
	Mn	-0,99	-0,98	0,87	0,70	0,35	0,07
<i>Sinapis alba</i> L.	Cu	-0,85	-0,61	0,87	0,65	-0,85	-0,62
	Zn	0,25	0,35	-0,20	-0,30	0,24	0,34
	Cd	0,63	0,37	-0,59	-0,32	0,62	0,36
	Ni	-0,88	0,29	0,91	-0,24	-0,89	0,28
	Pb	0,47	0,38	-0,43	-0,33	0,46	0,37
	Cr	0,40	-0,98	-0,35	0,96	0,39	-0,97
	Mn	0,42	0,15	-0,37	-0,10	0,41	0,14
<i>Lepidium sativum</i> L.	Cu	0,88	0,99	0,75	0,46	0,89	0,67
	Zn	0,71	0,63	-0,41	-0,51	-0,17	-0,27
	Cd	0,36	0,62	-0,75	-0,52	-0,56	-0,29
	Ni	0,85	0,69	0,79	-0,45	0,92	-0,20
	Pb	0,53	0,61	-0,62	-0,53	-0,40	-0,30
	Cr	0,59	0,30	-0,55	1,00	-0,32	0,96
	Mn	0,58	0,78	-0,57	-0,31	-0,34	-0,06
<i>Triticum aestivum</i> L.	Cu	0,88	0,99	0,05	0,40	0,19	0,53
	Zn	0,71	0,63	0,97	0,99	0,99	1,00
	Cd	0,36	0,62	0,98	0,99	0,95	1,00
	Ni	0,85	0,69	-0,02	0,98	0,13	1,00
	Pb	0,53	0,61	1,00	0,99	0,99	1,00
	Cr	0,59	0,30	1,00	-0,66	1,00	-0,55
	Mn	0,58	0,78	1,00	0,94	1,00	0,98

Objaśnienia:

B – formy biodostępne,

C – zawartość całkowita,

RSG – względne kiełkowanie nasion,

RRG – względny wzrost korzeni,

GI – indeks kiełkowania.

Zawartość biodostępnych form ołowiu, chromu i manganu w glebach z Dąbrowy Górniczej wykazały największy wpływ na wzrost długości korzenia *Triticum aestivum* L. Biodostępny chrom i mangan w glebach z Dąbrowy Górniczej wykazał również istotny wpływ na kiełkowanie nasion ww. rośliny (pełna korelacja). Całkowita zawartość chromu w glebach z Dąbrowy Górniczej wykazała istotny wpływ na względny wzrost korzenia *Lepidium sativum* L. Z kolei całkowita zawartość cynku, kadmu, niklu i ołowiu w glebach z Dąbrowy Górniczej wykazała wysoki stopień korelacji z uzyskanymi wartościami wskaźnika indeksu kiełkowania (GI) *Triticum aestivum* L.

Tabela 35. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla wskaźnika GI (indeks kiełkowania) roślin testowych oraz zawartości WWA w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic (kolory odpowiadające wartościom współczynnika korelacji z tabeli 31)

Obszar badawczy	Roślina	Wskaźnik korelacji z GI								
		Naftalen	Fenantren	Antracen	Fluoranten	Benzo(a)antracen	Chryzen	Benzo(k)fluoranten	Benzo(a)piren	Benzo(ghi)perylen
Dąbrowa Górnicza	<i>Cucumis sativus</i> L.	-0,71	-0,73	-0,65	-0,70	-0,74	-0,75	-0,22	-0,42	-0,64
	<i>Sinapis alba</i> L.	0,13	0,16	0,56	0,29	0,40	0,40	0,43	0,58	0,47
	<i>Lepidium sativum</i> L.	0,65	0,57	0,66	0,59	0,67	0,69	0,20	0,43	0,61
	<i>Triticum aestivum</i> L.	-0,13	-0,18	0,01	-0,19	0,09	-0,02	0,27	0,43	0,33
Zdzeszowice	<i>Cucumis sativus</i> L.	0,15	-0,49	-0,20	-0,47	-0,33	-0,50	-0,38	-0,38	-0,64
	<i>Sinapis alba</i> L.	0,00	0,03	0,01	0,09	-0,03	0,01	0,05	0,03	-0,05
	<i>Lepidium sativum</i> L.	-0,11	-0,67	-0,44	-0,62	-0,60	-0,70	-0,57	-0,60	-0,84
	<i>Triticum aestivum</i> L.	0,04	-0,39	-0,18	-0,33	-0,05	-0,33	-0,29	-0,21	-0,38

Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla indeksu kiełkowania (GI) roślin testowych, tj. *Cucumis sativus* L., *Sinapis alba* L., *Lepidium sativum* L. i *Triticum aestivum* L. oraz zawartości WWA w glebach z Dąbrowy Górniczej wykazały, że:

- zawartość naftalenu, fenantrenu, antracenu, fluorantenu, benzo(a)antracenu, chryzenu i benzo(ghi)peryleny korelowała z indeksem kiełkowania *Lepidium sativum* L. (wysoka korelacja)

- zawartość antracenu, benzo(a)pirenu korelowała z indeksem kiełkowania *Sinapis alba* L. (**wysoka korelacja**)
- zawartość benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(k)fluorantenu i benzo(ghi)peryleny korelowała z indeksem kiełkowania *Sinapis alba* L. (**przeciętna korelacja**)
- zawartość benzo(a)pirenu korelowała z indeksem kiełkowania *Lepidium sativum* L. (**przeciętna korelacja**)
- zawartość benzo(a)pirenu i benzo(ghi)peryleny korelowała z indeksem kiełkowania *Triticum aestivum* L. (**przeciętna korelacja**).

Nie stwierdzono podobnych zależności, tj. korelacji wysokiej i przeciętnej, dla indeksu kiełkowania roślin testowych rosnących na glebach ze Zdzeszowic.

8.1.1. Współczynnik korelacji w doświadczeniach z roślinami testowymi i zebranymi w terenie

Tabela 36 na stronie 148.

8.1.2. Rośliny pobrane z obszaru doświadczalnego w Dąbrowie Górniczej i w Zdzeszowicach

- Istotną zależność korelacji ($R=1$) pomiędzy zawartością metali w roślinach a ich zawartością całkowitą w glebie stwierdzono dla: miedzi, chromu i manganu w liściach *Betula pendula* rosnącej w Zdzeszowicach, ołowiu w liściach i łodygach oraz korzeniu *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach z Dąbrowy Górniczej.
- Zawartość cynku ($R_{D.G.}=0,99$) i chromu ($R_{D.G.}=0,98$) w kwiecie oraz cynku w korzeniu ($R_{D.G.}=0,93$) *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej, miedzi ($R_Z=0,97$) w liściach i łodygach *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic korelowała z zawartością całkowitą ww. metali w glebie (**prawie pełna korelacja**).
- Istotną zależność korelacji ($R=1$) pomiędzy zawartością metali w roślinach a zawartością frakcji biodostępnych (od I do III) w glebie stwierdzono dla: miedzi, chromu i manganu dla liści *Betula pendula* zebranych w Zdzeszowicach, ołowiu w łodydze i liściach oraz korzeniu *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej.
- Zawartość cynku ($R_{D.G.}=0,96$) w kwiecie oraz chromu ($R_{D.G.}=0,99$) w korzeniu *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej korelowała z zawartością chromu biodostępnego (**prawie pełna korelacja**).

Wyniki badań wskazują dużo większą zależność między zawartością metali w roślinach a zawartością biodostępnych frakcji metali w glebie,

Tabela 36. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla zawartości metali ciężkich w roślinach oraz ich zawartości biodostępnej i całkowitej w glebie (kolory odpowiadające wartościom współczynnika korelacji z tabeli 31)

Metal	Nr punktu pomiarowo-kontrolnego	Roślina																	
		Sinapis alba L.				Triticum aestivum L.				Betula pendula (liście)				Taraxacum officinale					
		B		C		B		C		B		C		kwiatostan		liodyga i liście		korzeń	
Cu																			
	2 D.G.		-0,88	-0,99	-0,13	-0,47	0,48	0,14	-0,85	-0,61	0,12	-0,24	-0,06	0,30					
	2 Z.		-0,86	0,03	0,71	0,96	1,00	1,00	0,81	-0,11	0,70	0,97	0,83	0,89					
Zn																			
	2 D.G.		0,01	0,11	0,16	0,05	0,04	0,15	0,96	0,99	0,77	0,83	0,88	0,93					
	2 Z.		0,33	0,97	-0,48	-1,00	-1,00	-1,00	-0,37	-0,98	-0,84	-0,92	-0,72	-0,98					
Cd																			
	2 D.G.		0,73	0,49	-0,72	-0,48	0,46	0,71	-0,36	-0,62	0,41	0,12	0,16	-0,14					
	2 Z.		0,42	0,42	1,00	1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-1,00	-0,16	-0,16	0,39	0,38					
Ni																			
	2 D.G.		-0,91	0,23	-0,93	-0,54	0,75	-0,50	-0,23	-1,00	-0,61	0,65	-0,95	0,12					
	2 Z.		-0,22	-0,99	0,94	-0,28	-1,00	-1,00	0,90	-0,37	0,84	-0,47	0,76	0,71					
Pb																			
	2 D.G.		-0,79	-0,85	-0,79	-0,72	-0,91	-0,95	0,60	0,52	1,00	1,00	1,00	1,00					
	2 Z.		0,05	0,16	-0,51	-0,60	-1,00	-1,00	0,83	0,76	-0,09	-0,21	-0,11	-0,22					
Cr																			
	2 D.G.		-0,95	0,31	-0,93	0,24	0,25	0,64	-0,39	0,98	0,40	-0,98	0,99	-0,68					
	2 Z.		0,71	0,60	-0,68	-0,64	1,00	1,00	0,81	-0,69	0,89	0,34	0,47	0,82					
Mn																			
	2 D.G.		0,24	-0,04	0,11	-0,18	-1,00	-0,95	0,48	0,21	0,47	0,20	-0,99	-0,99					
	2 Z.		0,07	-0,10	-0,33	-0,17	1,00	1,00	-0,98	-1,00	0,32	0,47	-0,31	-0,15					

Objaśnienia:

B – zawartość frakcji biodostępnych od I do III,

C – zawartość całkowita (ilościowa) metali ciężkich,

D.G. – obszar badawczy w Dąbrowie Górniczej,

Z. – obszar badawczy w Zdzeszowicach.

w porównaniu do zawartości metali w roślinach a zawartości całkowitej metali w glebie.

- Zawartość cynku w liściach *Betula pendula* i *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej wykazały dodatnią korelację z zawartością cynku biodostępnego i jego zawartością całkowitą.
- Zawartość miedzi w liściach *Betula pendula* korelowała z zawartością miedzi biodostępną ($R_{D.G.}=0,48$; $R_Z=1,00$) oraz z zawartością całkowitą miedzi ($R_{D.G.}=0,14$; $R_Z=1,00$). Analiza poziomu istotności wskazuje na istnienie silnej zależności pomiędzy zawartością całkowitą miedzi oraz zawartością miedzi biodostępną, a zawartością tego metalu w liściach *Betula pendula* zebranych w Zdziechowicach.
- Zawartość chromu w liściach *Betula pendula* wykazała istnienie silnej zależności pomiędzy zawartością całkowitą tego metalu w glebie ($R_{D.G.}=0,64$; $R_Z=1,00$). Dodatkowo wykazano dodatnią korelację pomiędzy zawartością chromu w liściach *Betula pendula*, korzeniu, łodygach i liściach *Taraxacum officinale* a zawartością chromu biodostępnego (*Betula pendula*: $R_{D.G.}=0,25$; $R_Z=1,00$, łodyga i liście *Taraxacum officinale* $R_{D.G.}=0,40$; $R_Z=0,89$, korzeń *Taraxacum officinale* $R_{D.G.}=0,99$; $R_Z=0,47$).
- Zawartość kadmu i niklu w liściach *Betula pendula* z Dąbrowy górniczej wykazała dodatnią korelację z biodostępnymi formami obu metali (dla Cd: $R_{D.G.}=0,46$, dla Ni $R_{D.G.}=0,75$). Dodatkowo zawartość kadmu w ww. roślinie korelowała z jego zawartością całkowitą w glebie ($R_{D.G.}=0,71$).
- Zawartość miedzi w kwiecie, w łodydze i liściach oraz w korzeniu *Taraxacum officinale* ze Zdziechowic korelowała z zawartością miedzi biodostępną (odpowiednio $R_Z=0,81$, $R_Z=0,70$ i $R_Z=0,83$). Analiza poziomu istotności wskazuje na istnienie znacznej zależności pomiędzy zawartością miedzi biodostępną, a zawartością tego metalu w *Taraxacum officinale* zebranym w Zdziechowicach. Zawartość miedzi w korzeniu ww. rośliny korelowała również z jego zawartością całkowitą ($R_Z=0,89$).
- Zawartość niklu i chromu w kwiecie *Taraxacum officinale* ze Zdziechowic korelowała z zawartością biodostępnych form ww. metali w glebie (dla Ni $R_Z=0,90$, dla Cr $R_Z=0,81$).
- Zawartość niklu w łodydze i liściach *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej korelowała z jego zawartością całkowitą w glebie ($R_{D.G.}=0,65$). Natomiast zawartość miedzi i chromu w korzeniu *Taraxacum officinale* ze Zdziechowic korelowały z ich zawartością całkowitą (dla Cu $R_Z=0,89$, dla Cr $R_Z=0,82$).
- Zawartość manganu w łodygach i liściach *Taraxacum officinale* wykazała dodatnią korelację z manganem biodostępnym ($R_{D.G.}=0,47$; $R_Z=0,32$) oraz z zawartością całkowitą tego metalu w glebie ($R_{D.G.}=0,20$; $R_Z=0,47$).

- Ołów w kwiatostanach *Taraxacum officinale* wykazał dodatnią korelację, zarówno z jego zawartością całkowitą ($R_{D.G.}=0,52$; $R_z=0,88$) jak i biodostępnymi formami tego metalu ($R_{D.G.}=0,60$; $R_z=0,83$) w glebie.
- *Taraxacum officinale* rosnący na ww. glebach wykazał intensywny stopień akumulacji miedzi, natomiast *Taraxacum officinale* rosnący na glebach ze Zdzieziszowic – kadmu.

8.1.3. Rośliny testowe

- **Istotną zależność korelacji ($R=1$) pomiędzy zawartością metali w roślinach a ich zawartością całkowitą w glebie stwierdzono dla:** kadmu w *Triticum aestivum* L. rosnącej na glebach ze Zdzieziszowic.
- Zawartość cynku ($R_z=0,97$) w *Sinapis alba* L. oraz miedzi ($R_z=0,96$) w *Triticum aestivum* L. rosnących na glebach ze Zdzieziszowic korelowała z ich zawartością całkowitą w glebie (**prawie pełna korelacja**).
- **Istotną zależność korelacji ($R=1$) pomiędzy zawartością metali w roślinach a zawartością frakcji biodostępnych (od I do III) w glebie stwierdzono dla:** kadmu w *Triticum aestivum* L. rosnącej na glebach ze Zdzieziszowic.
- Zawartość cynku w *Sinapis alba* L. i *Triticum aestivum* L. rosnących na glebach z Dąbrowy Górniczej wykazała dodatnią korelację z zawartością cynku biodostępnego i jego zawartością całkowitą w glebie.
- Zawartość cynku oraz kadmu w *Sinapis alba* L. wykazała dodatnią korelację z biodostępnymi formami obu metali (dla Zn: $R_{D.G.}=0,01$; $R_z=0,3$, dla Cd: $R_{D.G.}=0,73$; $R_z=0,42$) oraz z ich zawartościami całkowitymi (dla Zn: $R_{D.G.}=0,11$; $R_z=0,97$, dla Cd: $R_{D.G.}=0,49$; $R_z=0,42$).
- Zawartość miedzi w *Triticum aestivum* L. rosnącej na glebach ze Zdzieziszowic wykazała wysoki stopień korelacji z biodostępnymi formami tego metalu ($R_z=0,71$), również zawartość niklu ww. roślinie wykazała bardzo wysoki stopień korelacji z jego biodostępnymi formami ($R_z=0,94$).
- Zawartość chromu w *Sinapis alba* L. wykazała istnienie zależności pomiędzy zawartością całkowitą tego metalu (*Sinapis alba* L. $R_{D.G.}=0,31$; $R_z=0,60$). Dodatkowo zawartość chromu w *Sinapis alba* L. rosnącej na glebach ze Zdzieziszowic korelowała również z chromem biodostępnym ($R_z=0,71$).
- Zawartość manganu w *Sinapis alba* L. ($R_{D.G.}=0,24$; $R_z=0,07$) wykazała dodatnią korelację z zawartością całkowitą tego metalu.

8.2. Współczynnik korelacji parametrów fizykochemicznych

Tabela 37. Wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla zawartości biodostępnej i całkowitej metali ciężkich w glebie oraz parametrów fizykochemicznych (kolory odpowiadające wartościom współczynnika korelacji z tabeli 31)

Metal	Obszar badawczy	Zawartość frakcji biodostępnej od zawartości całkowitej metali w glebie	pH w H ₂ O		pH w KCl		C org.		Substancja org.	
			B	C	B	C	B	C	B	C
Cu	I D.G.	0,94	0,48	-0,76	-0,26	-0,59	0,91	0,70	0,93	0,75
	II Z.	0,49	-0,67	-0,98	-0,68	-0,97	0,82	0,90	0,70	0,96
Zn	I D.G.	0,99	-0,98	-0,95	-1,00	-1,00	-0,13	-0,23	-0,06	-0,17
	II Z.	0,56	0,55	1,00	0,53	1,00	-0,34	-0,97	-0,51	-1,00
Cd	I D.G.	0,95	-0,81	-0,95	-0,92	-1,00	-0,53	-0,25	-0,47	-0,19
	II Z.	1,00	-0,44	-0,44	-0,46	-0,45	0,64	0,64	0,48	0,48
Ni	I D.G.	0,20	-0,42	-0,97	-0,20	-1,00	0,93	-0,17	0,96	-0,10
	II Z.	0,08	0,74	0,73	0,73	0,74	-0,56	-0,87	-0,71	-0,76
Pb	I D.G.	0,99	-0,91	-0,94	-0,98	-0,99	-0,36	-0,27	-0,30	-0,20
	II Z.	0,99	0,54	0,63	0,52	0,61	-0,32	-0,43	-0,49	-0,59
Cr	I D.G.	-0,59	-0,94	0,27	-0,99	0,48	-0,28	0,94	-0,22	0,92
	II Z.	-0,13	0,52	0,78	0,51	0,79	-0,31	-0,90	-0,48	-0,81
Mn	I D.G.	0,96	-0,93	-1,00	-0,99	-0,99	-0,30	-0,02	-0,24	0,04
	II Z.	0,99	0,45	0,30	0,46	0,32	-0,65	-0,51	-0,49	-0,35

Objaśnienia:

B – zawartość frakcji biodostępnych od I do III,

C – zawartość całkowita (ilościowa) metali ciężkich,

D.G. – obszar badawczy w Dąbrowie Górniczej,

Z. – obszar badawczy w Zdzeszowicach.

- Wyniki badań wskazują na występowanie wysokiej korelacji zarówno pomiędzy zawartością całkowitą Zn ($R_z=1,00$), Ni ($R_z=0,73$), Pb ($R_z=0,63$) i Cr ($R_z=0,78$) w glebach ze Zdzeszowic, a pH gleby jak i pomiędzy biodostępnymi formami ww. metali, a odczynem gleby Zn ($R_z=0,55$), Ni ($R_z=0,74$), Pb ($R_z=0,54$) i Cr ($R_z=0,52$).

- Zawartość form biodostępnych Cu ($R_{D.G.}=0,94$; $R_Z=0,49$), Zn ($R_{D.G.}=0,99$; $R_Z=0,56$), Cd ($R_{D.G.}=0,95$; $R_Z=1,00$), Pb ($R_{D.G.}=0,99$; $R_Z=0,99$) i Mn ($R_{D.G.}=0,96$; $R_Z=0,99$) wskazuje silną zależność od całkowitej zawartości metali w badanych glebach. Spośród badanych metali ciężkich jedynie zawartość form biodostępnych chromu nie korelowała z jego zawartością całkowitą w glebie ($R_{D.G.}=-0,59$; $R_Z=-0,13$).
- Wyniki badań wykazały wysoką współzależność pomiędzy zawartością miedzi biodostępnej a zawartością substancji organicznej ($R_{D.G.}=0,93$; $R_Z=0,70$) i węgla organicznego ($R_{D.G.}=0,91$; $R_Z=0,82$). Zawartość biodostępnego niklu w glebach z Dąbrowy Górniczej, także była skorelowana z zawartością substancji organicznej ($R_{D.G.}=0,96$) i węgla organicznego ($R_{D.G.}=0,93$). Również zawartość biodostępnego kadmu w glebach ze Zdzeszowic była skorelowana z zawartością substancji organicznej ($R_Z=0,48$) i węgla organicznego ($R_Z=0,64$).
- Zawartość miedzi w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic wykazała dodatnią (wysoką i bardzo wysoką) korelację z węglem organicznym ($R_{D.G.}=0,70$; $R_Z=0,90$) i substancją organiczną ($R_{D.G.}=0,75$; $R_Z=0,96$). Dodatnią korelację pomiędzy zawartością całkowitą metali a zawartością węgla organicznego stwierdzono również dla Cd w glebach ze Zdzeszowic ($R_Z=0,64$). Zawartość chromu w glebach z Dąbrowy Górniczej była skorelowana z zawartością węgla organicznego ($R_{D.G.}=0,94$) i substancją organiczną ($R_{D.G.}=0,92$).

9. Dyskusja wyników

Jednym z problemów obecnej cywilizacji jest wysoki stopień zanieczyszczenia gleb m.in. metalami ciężkimi, które charakteryzują się stabilnością i nie ulegają biodegradacji (Wierzbicka, 2015).

Literatura nie opisuje biodostępności metali ciężkich w glebach w pobliżu koksowni, nieliczne prace dotyczą oceny poziomów tego typu zanieczyszczeń i WWA w glebach w pobliżu ww. zakładów. W związku z tym w pracy zastosowano metodę sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej, w celu określenia biodostępności metali ciężkich w glebach w pobliżu koksowni określając w jakich występują połączeniach.

W pracy zastosowano metody biologiczne i chemiczne. Zastosowana metoda sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej pozwoliła ocenić ryzyko pobierania badanych metali z gleb. Z kolei wartości wskaźników biologicznych oraz określenie zawartości metali w materiale roślinnym pozwoliło ocenić jakie zanieczyszczenia (łącznie z gleby, powietrza oraz bezpośredniego opadu pyłu koksowniczego) są akumulowane w roślinach, a tym samym określić ryzyko związane z włączeniem ich w obieg biologiczny. **W związku z tym, można stwierdzić, że metody biologiczne stanowią uzupełnienie metod chemicznych.**

Jak podaje Yun-Guo i in. (2016) oraz Zhao i in. (2010) na obszarach zanieczyszczonych przez przemysł, szczególnie przy dużym zagęszczeniu zakładów występuje duża zmienność zawartości metali ciężkich, a także zróżnicowanie pod względem ich rodzaju i rozmieszczenia (Kabata-Pendias i Pendias, 1999). Tereny zanieczyszczone przez przemysł charakteryzują się występowaniem ognisk o podwyższonej zawartości metali, które wg Lăcătușu i in. (2011) mają typ „wyspiarki” i losowy. Zróżnicowane zawartości metali ciężkich na danym obszarze może wynikać z zanieczyszczeń punktowych (np. na skutek składowania odpadów) (Song i in., 2009). W glebach w sąsiedztwie zakładów przemysłowych często występują podwyższone (rzadko wysokie) zawartości kilku metali ciężkich równocześnie, spośród których wysokie zawartości notuje się zwykle dla 1–2 metali, zależnie od rodzaju prowadzonej działalności (Kabir i in., 2012; Karczewska i Kabała, 2010). Zawartość metali w glebach zanieczyszczonych przez przemysł zwykle jest nieznacznie wyższa od tła geochemicznego (Diatta i in., 2003) i nie wyklucza ich dotychczasowego wykorzystania (Kiepas-Kokot, 2014; Greinert, 2010).

Jak podaje Rosada i Grzesiak (2006), Rosada (2005, 2006), Kabata-Pendias i Pendias (1999), Terelak i wsp. (1997, 1995), Turski i Baran (1995), Gwo-rek (1993) oraz Mocek (1989) w glebach obszarów zanieczyszczonych największa koncentracja metali ciężkich występuje w poziomach próchnicznych, gdzie metale wiązane są przez fazę stałą gleby, głównie organiczną.

Również wyniki badań publikowanych przez Beiseyeva i Abuduwali (2013), Bukar i in. (2012), Zhang i in. (2012), Manea i in. (2011), Luo i in. (2009), Shen i in. (2006), Maskall i in. (1995), wskazują, że w glebach antropogenicznych wraz z głębokością zmniejsza się zawartość poszczególnych metali ciężkich. Natomiast Song i in. (2009) oraz Šichorová i in. (2004) uważają, że w glebach antropogenicznych wraz ze wzrostem głębokości zawartość metali może rosnąć lub maleć. Wg Ullricha i in. (1999) do głębokości ok. 20 cm zawartość metali jest wysoka, a poniżej tej głębokości stopniowo spada (Kabir i in., 2012). Shakeri i in. (2009) zaznaczają, że zdarzają się przypadki, w których wzbogacone w metale warstwy gleby zalegają głębiej i są oddzielone warstwami mniej w nie zasobnymi. Z kolei Njoku i Ngene (2012) podają, że w glebach poddanych bezpośredniemu oddziaływaniu przemysłu nie obserwuje się stałego wzorca rozmieszczenia metali w profilu glebowym (Kiepas-Kokot, 2014).

Jak podaje Kabata-Pendias, Pendias (1999) usunięcie cynku, w wyniku naturalnych procesów w glebach piaszczystych trwa tysiące lat, natomiast miedzi – dziesiątki tysięcy lat. Salt i in. (1998) podają, że w skali globalnej największe zagrożenie dla środowiska stanowi ołów i kadm i kolejno arsen, chrom, rtęć i cynk. Warto tutaj zaznaczyć, że spośród wymienionych metali jedynie cynk i chrom są potrzebne roślinom, natomiast pozostałe są wręcz niebezpieczne (Wierzbicka, 2015).

W latach dziewięćdziesiątych ocenę stopnia zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi prowadzono głównie na gruntach użytkowanych rolniczo, zgodnie z wytycznymi opracowanymi przez IUNG, które opierały się na oznaczeniu całkowitej

zawartości pierwiastków w powierzchniowej warstwie gleby (0–20 cm). Uwzględniono także właściwości gleb takie jak: odczyn, skład granulometryczny oraz zawartość próchnicy (Kabata-Pendias i wsp., 1993). W 2001 r. w ustawie *Prawo ochrony środowiska* (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627, ostatnia aktualizacja w 2019 r. – Dz.U. 2019 poz. 1396) wprowadzono pojęcie standardu jakości środowiska, natomiast w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w *sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi* (Dz.U. 2016 poz. 1395) określono dopuszczalne zawartości substancji powodujących ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi, ich dopuszczalne zawartości w glebie oraz dopuszczalne zawartości w ziemi, zróżnicowane dla poszczególnych właściwości gleby oraz grup gruntów, wydzielonych w oparciu o sposób ich użytkowania.

Obowiązujące regulacje prawne, pomimo nowelizacji nadal dotyczą całkowitej zawartości metali, nie uwzględniając związków/połączeń w jakich występują one w środowisku, co ma duże znaczenie w określeniu ich rzeczywistej mobilności i dostępności dla środowiska. Całkowita zawartość metali nie daje informacji o możliwości włączenia metali do obiegu biogeochemicznego, a tym samym nie pozwala określić ich bioprzyswajalności (Alloway i Ayres, 1999; Kabta-Pendias i Pendias, 1999). Dlatego wtedy pomocną jest analiza sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej.

Metody ekstrakcji sekwencyjnej są stosowane w badaniach środowiska i ocenie mobilności i biodostępności metali ciężkich (Gleyzes i wsp., 2002; Apostoli, 1999; Kennedy i wsp., 1997; Clevenger, 1990).

Zwiększająca się w Polsce powierzchnia gruntów zdegradowanych i zdezastrowanych wymagających rekultywacji oraz jednocześnie zmniejszanie się powierzchni, na których możliwa jest uprawa bezpiecznych płodów rolnych, sprawia, że jednym z priorytetów państwa powinna być poprawa jakości gleby i ziemi oraz dążenie do przywrócenia obszarów zanieczyszczonych dla rolnictwa. Problem zanieczyszczenia obszarów rolniczych metalami ciężkimi dotyczy większości krajów uprzemysłowionych (Dmuchowski, 2005).

Największa emisja metali ciężkich do środowiska, w tym również do gleb ma miejsce na obszarach eksploatacji rud miedzi, cynku, ołowiu, przy produkcji cementu, w hutnictwie i w spalaniu węgla. Jak podaje Cappuyns i in. (2006) oraz Wilson i Bell (1996) na terenach poddanych oddziaływaniu kopalń i hut do gleb transferowane są wysokie ładunki takich metali jak: As, Cd, Pb, Tl i Zn, co stanowi poważne zagrożenie dla całego środowiska przyrodniczego. Problematyka zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi jest ważna ze względu na znaczne ich nagromadzenie na przestrzeni ostatnich lat oraz możliwość oddziaływania tego typu zanieczyszczeń na ludzi i środowisko przez kolejnych wiele lat.

W glebach zanieczyszczonych przez przemysł koksowniczy nie prowadzono dotąd kompleksowych badań biodostępności metali ciężkich w oparciu o metodę sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg metody Brümmera. Aby ocenić proces akumulacji metali ciężkich nie tylko w glebach, ale i w roślinach przeprowadzono badania chemiczne i testy biologiczne. Celem tych badań jest

wskazanie czy jest korelacja wyników uzyskanych z takich badań chemicznych i biologicznych oraz czy będzie możliwe właściwe określenie stopnia zanieczyszczenia środowiska tylko w oparciu o testy biologiczne.

W ocenie zanieczyszczenia środowiska często stosowane są zintegrowane metody badawcze, zatem w pracy zastosowano metody biologiczne i chemiczne.

9.1. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna metali ciężkich/analiza jakościowa

Ze względu na zróżnicowanie metod ekstrakcji sekwencyjnej jakie stosowane są do oznaczenia jakościowych połączeń metali ciężkich w próbkach środowiskowych, nie mamy też porównywalnych wyników. Wyniki uzyskane z zastosowania tej samej metody, ale różnego materiału glebowego mogą mieć ograniczoną porównywalność, ze względu na to, że formy występowania metali w glebach zależą od równowagi termodynamicznej pomiędzy wszystkimi fazami, tj. stałą, wodną i gazową. W większości gleb ich równowaga termodynamiczna powoduje przewagę sorpcji nad desorpcją. Udział poszczególnych powiązań/frakcji metali zależy od właściwości fizykochemicznych metali oraz właściwości gleby m.in. potencjału redoks, temperatury, uwilgotnienia oraz rodzaju i ilości substancji organicznej.

Ze względu na nowatorski charakter badań oraz brak w literaturze publikacji nt. zawartości metali w glebach w pobliżu zakładów koksowniczych oznaczonych sekwencyjną ekstrakcją chemiczną 7-stopniową wg metody Brümmera, nie ma możliwości dyskusowania uzyskanych wyników badań.

Pośród badanych metali ciężkich (Pb, Cd, Cr, Zn, Cu, Ni i Mn) w glebach z Dąbrowy Górniczej największy udział form łatwo przyswajalnych dla roślin stwierdzono dla kadmu (gleby punktu 2 D.G. i 4 D.G.) i manganu (gleby punktu 2 D.G., 4 D.G. i 6 D.G.), mimo, iż nie dominowały one ilościowo.

W glebach ze Zdzeszowic najwyższy udział form łatwo przyswajalnych dla roślin stwierdzono także dla kadmu (gleby punktu 2 Z. i 5 Z.). W przypadku gleb punktu 2 Z. 100% zawartości kadmu oznaczono we frakcji II – specyficznie zaadsorbowanej (metale wymienne), natomiast w glebach punktu 5 Z. 100% zawartości kadmu oznaczono we frakcji III, tj. metali związanych z tlenkami manganu. W glebach punktu 5 Z. oznaczono stosunkowo wysoki udział biodostępnych form cynku (41,7%).

Dominującymi formami występowania miedzi, cynku, niklu oraz chromu w glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic były związki trudno rozpuszczalne (pozostałość – frakcja VII, jedynie w glebie punktu 5 Z. największy udział form łatwo przyswajalnych zarówno miedzi jak i cynku oznaczono we frakcji V – tlenkowej Fe). We wszystkich glebach: ołów w największym stopniu był połączony z materią organiczną, mangan w glebach z Dąbrowy Górniczej w połączeniach z tlenkami manganu, a w glebach ze Zdzeszowic w formach trudno rozpuszczalnych (frakcja VII).

Jeszcze wcześniejsze badania prowadzone w rejonie śląsko-krakowskim (Dudka i in., 1995; Sawicka-Kapusta i in., 1990), wskazują na wysokie zawartości biodostępnych metali: Cd, Pb, Tl i Zn.

Kabata-Pendias i Pendias (1999), Alloway (1995), McBride (1994), Brümmer (1986) stwierdzili, że:

- Cu i Pb wykazują silne powinowactwo do materii organicznej,
- Zn, Cu i Mn okludują z tlenkami żelaza,
- Cr i Ni występują głównie we frakcji rezydualnej,
- Cd i Zn w glebach kwaśnych charakteryzują się występowaniem frakcji rozpuszczalnej i wymiennej.

Przeprowadzone badania jakościowej zawartości metali ciężkich w glebach z Dąbrowy Górniczej potwierdziły ww., tzn. silne powinowactwo ołowiu do materii organicznej, występowanie największej ilości chromu i niklu we frakcji VII – rezydualnej oraz występowanie kadmu w formach łatwo rozpuszczalnych. Odmienne wyniki zanotowano w glebach z Dąbrowy Górniczej, bo miedź w największej ilości oznaczono we frakcji VII – rezydualnej, jednak znaczne ilości tego metalu charakteryzowały połączenia z amorficznymi (frakcja V) i krystalicznymi (frakcja VI) tlenkami żelaza oraz z materią organiczną (frakcja IV). Cynk w największej ilości oznaczono we frakcji VII – rezydualnej, natomiast mangan w połączeniu z tlenkami manganu (frakcja III).

Podobne połączenia kadmu (formy biodostępne) oraz cynku i ołowiu (połączenia trudnodostępne) zaobserwowali Wyżgolik, Karweta i Surowiec (2002) prowadząc badania specjacyjnej ekstrakcji chemicznej wg Tessiera w modyfikacji Kerstena i Forstnera.

Z kolei jakościowa zawartość metali w glebach ze Zdzeszowic potwierdziła silne powinowactwo miedzi i ołowiu do materii organicznej. Znaczne ilości miedzi oraz cynk okludowały z amorficznymi tlenkami żelaza (frakcja V). Warto zaznaczyć, że poza znaczną ilością miedzi w połączeniu z materią organiczną oraz amorficznymi tlenkami żelaza, metal ten w największych ilościach oznaczono w tzw. pozostałości (frakcja VII). Podobnie jak stwierdzili Kabata-Pendias i Pendias (1999), Alloway (1995), McBride (1994), Brümmer (1986) w glebach ze Zdzeszowic chrom i nikiel w największych ilościach wystąpiły we frakcji rezydualnej, natomiast kadm charakteryzował się występowaniem we frakcji I – sole metali łatwo rozpuszczalnych oraz II – metale wymienne.

9.2. Biodostępność metali ciężkich dla roślin oraz ich zawartość w roślinach

Badania opierające się na bioakumulacji metali ciężkich przez rośliny wzbudzają coraz większe zainteresowanie ze względu na możliwe ich zastosowanie w fitoremediacji, produkcji biopaliw czy biofortyfikacji (Wierzbička, 2015; Barceló, Poschenrieder, 2011). Powszechne występowanie roślin na te-

renach zdegradowanych umożliwia również ich wykorzystanie do monitorowania antropogenicznego zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi oraz innymi związkami (Petrova, Yurukova, Velcheva, 2013).

W monitoringu biologicznym wykorzystywane są rośliny charakteryzujące się zdolnością kumulacji metali w liściach i korzeniach. Namieśnik i Wardencki (2000) podają, że dobrymi wskaźnikami zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi są bezpośrednio korzenie, a pośrednio liście roślin. Jednym z powszechnie stosowanych biowskaźników wśród roślin zielonych jest mniszek (*Taraxacum sp.*), który jest powszechnie stosowany w ziołolecznictwie (Anioł-Kwiatkowska, 1995) oraz wykazuje właściwości przeciwnowotworowe (Takasaki i in., 1999). Zakres stężeń wybranych metali ciężkich w liściach i korzeniu *Taraxacum officinale* proponowanych jako tło oraz w roślinach zebranych z obszarów doświadczalnych w Dąbrowie Górniczej i Zdzeszowicach przedstawiono w tabeli 38.

Tabela 38. Zakres zawartości wybranych metali ciężkich w liściach i korzeniu *Taraxacum officinale* proponowanych jako tło

Metal [mg/kg _{sm.}]	<i>Taraxacum officinale</i> z obszaru doświadczalnego w Dąbrowie Górniczej		<i>Taraxacum officinale</i> z obszaru doświadczalnego w Zdzeszowicach		Kabata-Pendias i Dudka (1991)		Djingova i Kuleff (1993)	Rule (1994)	
	liście	korzeń	liście	korzeń	liście	korzeń	liście	liście	korzeń
Cd	0,55–1,30	1,10–1,70	0,40–1,25	0,60–1,95	0,3–1,0	0,1–1,0	0,2	0,6–0,8	0,2–0,8
Cu	7,54–9,87	14,2–17,1	11,0–14,4	12,3–20,3	5–20	5–25	13,8	11–20	5–43
Mn	46,7–62,6	5,64–103	29,6–53,2	35,1–63,0	15–170	5–50	58	–	–
Ni	5,13–7,54	8,37–18,7	6,15–16,9	9,75–50,1	0,5–4,0	0,2–3,5	2,2	2,4–6,2	1,0–6,6
Pb	6,29–12,3	11,6–20,1	3,15–4,04	4,20–6,15	1,6–6,5	0,2–5,0	1,5	0,8–3,1	0,2–4,2
Zn	89,7–132	1030–212	35,5–139	49,2–180	20–110	10–60	45	44–78	11–39

Zakres zawartości (górna granica) kadmu, niklu, ołowiu i cynku w liściach *Taraxacum officinale* zebranego z obszaru doświadczalnego w Dąbrowie Górniczej i Zdzeszowicach był wyższy od zawartości podawanych przez Rule (1994) oraz od Kabata-Pendias i Dudka (1991). Również zawartość kadmu, niklu, ołowiu i cynku w korzeniu *Taraxacum officinale* zebranego z Dąbrowy Górniczej była wyższa od zawartości podawanych przez ww. autorów. Jedynie zawartość miedzi w korzeniu *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej mieściła się w zakresie zawartości podawanych przez Rule (1994) oraz Kabata-Pendias i Dudka (1991). Natomiast w korzeniu *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic zawartość wszystkich metali (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb i Zn) była wyższa od wartości podawanych przez Kabata-Pendias i Dudka (1991). Porównując zawartość metali w korzeniu *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic z zawartościami podanymi

przez Rule (1994) stwierdza się, że zawartość kadmu, niklu, ołowiu i cynku była wyższa, natomiast zawartość miedzi (podobnie jak u *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej) mieściła się w zakresie podanym przez ww. autora. Porównując uzyskane wyniki badań zawartości metali ciężkich w liściach *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzieszowic z wartościami podanymi przez Djingova i Kuleff (1993) można stwierdzić, że zawartość kadmu, niklu, ołowiu i cynku jest wyższa od zawartości publikowanych przez obu autorów. Różnice odnotowano w przypadku miedzi i manganu. Zawartość miedzi w liściach rośliny zebranej w Dąbrowie Górniczej jest niższa od zawartości podanej przez Djingova i Kuleff (1993), natomiast w liściach *Taraxacum officinale* ze Zdzieszowic oznaczono mniejszą zawartość manganu.

Porównując zawartość metali w roślinach rosnących na glebach z obszaru doświadczalnego w Dąbrowie Górniczej i Zdzieszowicach, ze średnimi zawartościami w organach roślin opublikowanych przez Maestri i in. (2010), Verbruggen i in. (2009), Kabata-Pendias, Pendias (1999) (Zn 15–150 mg/kg_{s.m.}, Cd 0,03–0,5 mg/kg_{s.m.}, Pb 0,1–5 mg/kg_{s.m.}, Cu 5–25 mg/kg_{s.m.}, Ni 0,4–4 mg/kg_{s.m.}, Cr 0,2–1 mg/kg_{s.m.}, Mn 1–700 mg/kg_{s.m.}) można stwierdzić, że zarówno w *Sinapis alba* L. jak i *Triticum aestivum* L. zawartość niklu i chromu była wyższa od średniej zawartości obu metali podanej przez ww. autorów. Dodatkowo w *Sinapis alba* L. i *Triticum aestivum* L. rosnącej na glebach z punktów 4 i 6 w Dąbrowie Górniczej, w *Sinapis alba* L. rosnącej na glebach punktu 5 Z. oraz *Triticum aestivum* L. rosnącej na glebach punktów 2 i 3 Z. stwierdzono wyższe zawartości kadmu i ołowiu. W liściach *Betula pendula* i *Taraxacum officinale* zebranych ze wszystkich stanowisk (w porównaniu do średnich zawartości opublikowanych przez ww. autorów) stwierdzono wyższe stężenia chromu i niklu. Ponadto stwierdzono podwyższone zawartości:

- cynku, kadmu i ołowiu (liście *Betula pendula* ze stanowisk 2 D.G. (zlokalizowanego na południowy południowy zachód od potencjalnych źródeł emisji, około 980 m od emitorów, położonego po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru, natomiast po stronie zawietrznej w stosunku do emitorów sąsiadującej Koksowni ArcelorMittal Poland Oddział w Dąbrowie Górniczej), 4 D.G. (zlokalizowanego na wschodni południowy wschód od potencjalnych źródeł emisji, około 880 m od emitorów, położonego po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru i 6 D.G. (zlokalizowanego na północny północny-wschód od potencjalnych źródeł emisji, około 502 m od emitorów, położonego po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru oraz ze stanowiska 2 Z. (zlokalizowanego na zachód od potencjalnych źródeł emisji, około 1,4 km od emitorów, położonego po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru), korzeń *Taraxacum officinale* ze stanowiska 2 D.G. i 2 Z.),
- kadmu i ołowiu (łodyga i liście *Taraxacum officinale* ze stanowiska 2 D.G., korzeń *Taraxacum officinale* – stanowisko 5 Z. (zlokalizowane

- na wchód od potencjalnych źródeł emisji, około 300 m od emitatorów, położone po stronie zawietrznej do dominujących kierunków wiatru), łodyga i korzeń *Taraxacum officinale* – stanowiska 4 D.G. i 6 D.G.),
- kadmu (kwiatostan, łodyga i liście – stanowisko 2 Z., kwiatostan, łodyga i liście oraz korzeń *Taraxacum officinale* – stanowisko 3 Z. (zlokalizowane na zachodni północny zachód od potencjalnych źródeł emisji, około 1,8 km od emitatorów, położone po stronie nawietrznej do dominujących kierunków wiatru),
 - ołowiu (liście *Betula pendula* – stanowisko 3 Z., kwiatostan *Taraxacum officinale* – stanowisko 2 D.G., 4 D.G. i 5 Z.).

Rascio, Navari-Izzo (2011), Branquinho i in. (2007), Reeves (2006), Baker, Brooks (1989) podają zawartości progowe metali dla roślin występujących na obszarach zanieczyszczonych metalami ciężkimi (dla Cd > 100 mg/kg_{s.m.}, Ni, Cr, Pb i Cu > 1000 mg/kg_{s.m.} oraz dla Zn i Mn > 10000 mg/kg_{s.m.}). Porównując uzyskane zawartości metali ciężkich we wszystkich roślinach, tj. *Sinapis alba* L., *Triticum aestivum* L., liściach *Betula pendula* i *Taraxacum officinale* z zawartościami podawanymi przez ww. autorów, można stwierdzić, że uzyskane zawartości były znacznie niższe.

9.3. Porównanie zawartości metali ciężkich w roślinach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic

Liście *Betula pendula* zebrane w Dąbrowie Górniczej były bardziej wzbogacone w cynk, ołów, miedź, chrom i mangan w porównaniu do liści ze Zdzeszowic. Odwrotnie w przypadku kadmu i niklu. Rtęć w liściach *Betula pendula* z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic oznaczono w takiej samej ilości (0,1 mg/kg_{s.m.}). Istotne różnice w zawartości metali w liściach *Betula pendula* z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic stwierdzono dla cynku, ołowiu i manganu.

W liściach i korzeniu *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej średnia zawartość cynku, kadmu, ołowiu, chromu i manganu była wyższa od zawartości wymienionych metali w roślinie zebranej w Zdzeszowicach. Pozostałe metale, tj. miedź i nikiel, oznaczono w większych ilościach w liściach *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic. Istotne różnice w zawartości poszczególnych metali w liściach rośliny odnotowano dla cynku, ołowiu, miedzi, niklu oraz manganu. Pozostałe metale, tj. kadm i chrom, w liściach *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic oznaczono na podobnym poziomie. W przypadku korzenia *Taraxacum officinale* różnice odnotowano (podobnie jak dla liści) dla cynku, ołowiu, niklu oraz manganu. Dodatkowo analizując zawartość metali w korzeniu *Taraxacum officinale* z obu obszarów doświadczalnych stwierdzono różnice w zawartości chromu. Kadm i miedź w korzeniu *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic oznaczono na podobnym poziomie.

Porównując najwyższe koncentracje metali zarówno w liściach *Betula pendula* jak i w *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic, można stwierdzić, że średnia zawartość cynku, ołowiu i manganu była znacznie wyższa w roślinach z Dąbrowy Górniczej.

9.4. Porównanie zawartości metali ciężkich w glebie i roślinach

Uzyskane wyniki I_{geo} dla gleb z Dąbrowy Górniczej pozwalają stwierdzić, że są one zanieczyszczone Cd, Zn i Pb z kolei gleby ze Zdzeszowic umiarkowanie ekstremalnie zanieczyszczone Cu (gleby punktu 1 Z.) oraz silnie zanieczyszczone Zn (gleby punktu 3 Z. i 5 Z.), Cu (gleby punktu 3 Z.) i Pb (gleby punktu 5 Z.).

Uzyskane wyniki I_{geo} cynku dla gleb (punktów w których przeprowadzono analizę jakościową) z Dąbrowy Górniczej pozwalają stwierdzić, że są one ekstremalnie i silnie zanieczyszczone Zn. Przeprowadzone badania jakościowej zawartości metali (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) pozwalają stwierdzić, że metal ten w największej ilości oznaczono w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska (frakcje od IV do VII), co potwierdziły wskaźniki ekotoksykologiczne. Wartość I_{geo} cynku w korzeniu i liściach *Taraxacum officinale* wykazała słabszy stopień akumulacji tego metalu w porównaniu do I_{geo} gleb. Podobną zależność stwierdzono dla gleb i *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic.

Uzyskane wyniki I_{geo} miedzi dla gleb ze Zdzeszowic pozwalają stwierdzić, że są one umiarkowanie ekstremalnie, silnie oraz umiarkowanie mocno zanieczyszczone Cu. Przeprowadzone badania jakościowej zawartości metali (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) pozwalają stwierdzić, że metal ten w największej ilości oznaczono w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska, co potwierdziły wskaźniki ekotoksykologiczne. Wartość I_{geo} miedzi w korzeniu i liściach *Taraxacum officinale* wykazała znacznie słabszy stopień akumulacji tego metalu w porównaniu do I_{geo} gleb.

Podobną zależność stwierdzono dla gleb i *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej. Największy udział Cu w glebach z Dąbrowy Górniczej przypadł na frakcję VII, tj. niedostępną dla środowiska, co dodatkowo zostało potwierdzone znacznie słabszym stopniem akumulacji tego metalu przez *Taraxacum officinale* z Dąbrowy Górniczej (w porównaniu do Zdzeszowic, gdzie największy udział Cu poza frakcją VII przypadł również na frakcje trudnodostępne IV i V).

Uzyskane wyniki I_{geo} ołowiu dla gleb pozwalają stwierdzić, że są one umiarkowanie ekstremalnie, umiarkowanie mocno oraz silnie zanieczyszczone Pb. Przeprowadzone badania jakościowej zawartości metali (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) pozwalają stwierdzić, że znaczny udział Pb poza frakcjami trudnodostępnymi przypadł na frakcję łatwo dostępną dla środowiska (frakcja III), co potwierdziły wartości I_{geo} dla korzenia *Taraxacum officinale*, który wykazał silne zanieczyszczenie ww. metalem.

Uzyskane wyniki I_{geo} Cd dla gleb ze Zdieszowic pozwalają stwierdzić, że są one praktycznie niezanieczyszczone opisywanym metalem. Z kolei na podstawie analizy jakościowej stwierdzono najwyższy udział kadmu we frakcjach łatwo dostępnych dla środowiska (frakcje od I do III), co potwierdziły uzyskane wartości I_{geo} w korzeniu i liściach *Taraxacum officinale* (wyższy stopień zanieczyszczenia rośliny w porównaniu do gleby).

Z kolei gleby z Dąbrowy Górniczej wykazały umiarkowanie ekstremalne, silne i umiarkowanie mocne zanieczyszczenie kadmem. Przeprowadzone badania jakościowej zawartości metali (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) pozwalają stwierdzić, że metal ten w największej ilości oznaczono w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska (poza glebami punktu 6 D.G.), co również potwierdziły uzyskane wartości I_{geo} w korzeniu i liściach *Taraxacum officinale*. Warto również zaznaczyć, że w glebach punktu 6 D.G. znaczny udział kadmu przypadł na frakcję VII trudnodostępną dla środowiska, co zostało potwierdzone słabszym stopniem akumulacji tego metalu przez *Taraxacum officinale* (w porównaniu do I_{geo} w glebie).

Uzyskane wyniki I_{geo} dla gleb z Dąbrowy Górniczej i Zdieszowic pozwalają stwierdzić, że są one praktycznie niezanieczyszczone niklem, z kolei w korzeniu oraz liściach *Taraxacum officinale* zebranego z ww. obszarów stwierdzono: umiarkowanie ekstremalne, silne i umiarkowanie mocne zanieczyszczenie tym metalem. Przeprowadzone badania jakościowej zawartości metali (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) pozwalają stwierdzić, że metal ten w największej ilości oznaczono w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska, w związku z czym prawdopodobnie był on pobierany przez rośliny bezpośrednio z powietrza (opad pyłu). Uzyskane wyniki badań biologicznych pozwalają ocenić potencjalną biodostępność niklu oraz zidentyfikować jego źródło pochodzenia bez konieczności przeprowadzania drogich i czasochłonnych analiz chemicznych (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna).

9.4.1. *Betula pendula* (liście) – gleba

Porównując zawartość metali ciężkich w liściach *Betula pendula* z Dąbrowy Górniczej z ich zawartością w glebie w tych samych punktach pomiarowo-kontrolnych, można stwierdzić, że zawartość cynku, kadmu, ołowiu, chromu i manganu była niższa w roślinie.

Analiza zawartości metali ciężkich w liściach *Betula pendula* oraz w glebach ze Zdieszowic pozwala stwierdzić, że zawartość ołowiu, miedzi, niklu, chromu i manganu była wyższa w glebie. Zawartość kadmu w liściach *Betula pendula* rosnącej na stanowisku 2 Z. oraz w *Taraxacum officinale* zebranym w Zdieszowicach (stanowiska 2, 3 i 5) była wyższa od zawartości tego metalu w glebie.

Kabata-Pendias i Pendias (1999), podaje, że roślinność łąkowa może pobierać 50% kadmu z powietrza atmosferycznego, co może wyjaśniać różnice

pomiędzy zawartością tego metalu w glebie i roślinach. Opinie na ten temat w literaturze są podzielone. Gworek i Mocek (2001) i Mocek i in. (1997) podają, że zawartość kadmu w roślinach jest skorelowana z całkowitą zawartością tego metalu w glebie.

9.4.2. *Taraxacum officinale* – gleba

Podobnie jak w przypadku liści *Betula pendula* w korzeniu *Taraxacum officinale* rosnącego na stanowisku 4 D.G. stwierdzono wyższe zawartości miedzi i niklu od ich zawartości w glebie. Wyższą zawartość miedzi stwierdzono również w kwiatostanach *Taraxacum officinale*, w tym samym punkcie badawczym oraz w korzeniu *Taraxacum officinale* zebranego w miejscu oznaczonym jako 2 D.G.

W korzeniu *Taraxacum officinale* rosnącego na stanowisku 2 Z. (podobnie jak w przypadku liści *Betula pendula*) stwierdzono wyższe zawartości cynku i kadmu od ich zawartości w glebie. Wyższą zawartość kadmu stwierdzono również w łodygach i liściach oraz w kwiatostanach *Taraxacum officinale*, w tym samym punkcie badawczym, w korzeniu, łodygach i liściach oraz w kwiatostanach *Taraxacum officinale* zebranego ze stanowiska 3 Z., a także w korzeniu, łodygach i liściach *Taraxacum officinale* zebranego w miejscu oznaczonym jako 5 Z. Ponadto w korzeniu i kwiatostanach *Taraxacum officinale* zebranego w punkcie 5 Z. oznaczono wyższe zawartości niklu, od jego zawartości w glebie.

9.4.3. *Sinapis alba* L. i *Triticum aestivum* L. – gleba

Zestawienie zawartości metali ciężkich w *Sinapis alba* L. i *Triticum aestivum* L. posianych na glebach z Dąbrowy Górniczej i ze Zdzeszowic oraz zawartości metali w glebach (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) pozwala stwierdzić, że zawartość Zn, Pb, Cu, Cr i Mn była wyższa w glebie.

Zawartość niklu w *Triticum aestivum* L. wysianej na glebach z Dąbrowy Górniczej oraz kadmu w *Triticum aestivum* L. i *Sinapis alba* L. wysianych na glebach ze Zdzeszowic była wyższa od ich zawartości w glebie (oznaczonej jako suma ładunków frakcji I–VII).

Cynk, miedź i nikiel są naturalnymi składnikami roślin, w związku z czym rośliny często wykazują tolerancje na nadmierne ilości tych metali. Z kolei kadm jest jednym z najniebezpieczniejszych dla organizmów żywych zanieczyszczeń, ze względu na to, że jest gromadzony w roślinach w ilościach wyższych niż jego zawartość w glebie (McLaughlin i wsp., 2000; Kabata-Pendias i Pendias, 1999). Wyższe zawartości kadmu (w porównaniu do zawartości tego metalu w glebach) stwierdzono w *Sinapis alba* L. posianej na glebach punktów 2, 3 i 5 ze Zdzeszowic oraz w *Triticum aestivum* L. posianej na glebach punktów 2 Z. i 3 Z.

10. Podsumowanie

Mimo pogarszającego się stanu środowiska, w tym zwiększającej się powierzchni gruntów zdegradowanych i zdewastowanych wymagających rekultywacji nowelizacje prawne, które ich dotyczą nie zaostrzają kryteriów dopuszczalnych zawartości związków i pierwiastków powodujących ryzyko, szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi. W trakcie prowadzenia badań obowiązywało Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Porównując dopuszczalne poziomy zawartości pierwiastków w ww. rozporządzeniu, z zawartościami w aktualnie obowiązującym Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395) stwierdza się, że dla gruntów klasy I i II zawartości te się nie zmieniły, natomiast dla gruntów klasy III i IV są znacznie bardziej liberalne (od dwukrotnie łagodniejszych np. dla Cu do pięciokrotnie np. dla Pb). Wyjątek stanowi Cd, którego dopuszczalna zawartość w Rozporządzeniu z 2016 r. jest dwukrotnie niższa (2 mg/kg_{s.m.}). Zmiany w obecnie obowiązującym Rozporządzeniu z 2016 r. dotyczą również bardziej liberalnych zawartości WWA, np. dla III grupy gruntów (do której zaliczamy gleby z Dąbrowy Górniczej) naftalenu, antracenu, benzo(a)antracenu, chryzenu, benzo(k)fluorantenu, benzo(ghi)peryleny (10-krotnie wyższa od wartości podawanej w Rozporządzeniu z 2002 r.). Również dla I oraz II grupy gruntów (do której zaliczamy gleby ze Zdzeszowic) dopuszczalna zawartość antracenu, chryzenu oraz benzo(ghi)teryleny jest dwukrotnie wyższa od wartości dopuszczalnej wg Rozporządzenia z 2002 r.

Konieczność prowadzenia badań pod kątem zanieczyszczenia gleb w sąsiedztwie koksowni spowodowana jest częstym występowaniem wokół gruntów orných i ogródków działkowych. Zastosowana metoda oceny stopnia zanieczyszczenia gleb zdegradowanych przez przemysł koksowniczy, przy synergicznym oddziaływaniu innych rodzajów przemysłu, jest nowym nie opisanym dotychczas w literaturze zagadnieniem. Ponadto w polskim ustawodawstwie z zakresu ochrony środowiska nadal brakuje zapisów odnośnie „jakościowej” zawartości metali ciężkich w glebie. Problem ten wydaje się ważny szczególnie w aspekcie produkcji żywności. Zastosowana w pracy metoda sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej pozwoliła dokładnie określić połączenia w jakich występują metale ciężkie w glebie, a tym samym określić ich mobilność – łatwość pobierania przez rośliny.

Index geokumulacyjny I_{geo} **kadmu** obliczony dla gleb pozwala stwierdzić, że gleby:

- ze Zdzeszowic są **praktycznie niezanieczyszczone***⁷ kadmem, a sekwencyjna ekstrakcja chemiczna w ww. glebach wskazuje, że w największej ilości występuje on w połączeniach łatwo dostępnych dla

⁷ * skala ocen wg Müller, rozdz.7.7.3

środowiska (frakcje od I do III), co potwierdziły wskaźniki ekotoksykologiczne I_{geo} w korzeniu (słabo i średnio zanieczyszczony) i w liściach *Taraxacum officinale* (słabo zanieczyszczone);

- z Dąbrowy Górniczej są **umiarkowanie ekstremalne, silnie i umiarkowanie mocno** zanieczyszczone* kadmem. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna kadmu w glebach punktu 6 D.G. pozwala stwierdzić, że w największej ilości występuje on w połączeniach niedostępnych dla środowiska, a potwierdziły to także wskaźniki ekotoksykologiczne I_{geo} w korzeniu (słabo zanieczyszczony) i w liściach *Taraxacum officinale* (praktycznie niezanieczyszczone), co oznacza znacznie niższy stopień akumulacji w roślinach w porównaniu do I_{geo} gleb. W pozostałych punktach, tj. 2 i 4 D.G., znaczny udział kadmu przypadał na frakcje biodostępne (od I do III), a wskaźnik I_{geo} w korzeniu (średnio zanieczyszczony) i w liściach *Taraxacum officinale* (słabo zanieczyszczone) był niższy aniżeli w glebach (umiarkowanie ekstremalnie i umiarkowanie mocno zanieczyszczone).

Index geokumulacyjny I_{geo} **ołowiu** obliczony dla gleb pozwala stwierdzić, że gleby:

- z Dąbrowy Górniczej są **umiarkowanie ekstremalnie, umiarkowanie mocno oraz średnio** nim zanieczyszczone*. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna ołowiu w ww. glebach pozwala stwierdzić, że znaczny udział Pb poza połączeniami trudnodostępnymi, przypadł także na łatwo dostępne dla środowiska (frakcja III), co potwierdziły wskaźniki ekotoksykologiczne I_{geo} w korzeniu *Taraxacum officinale* (silne zanieczyszczone);
- ze Zdzeszowic są **umiarkowanie mocno oraz silnie** nim zanieczyszczone*. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna ołowiu w ww. glebach pozwala stwierdzić, że w największej ilości występuje on w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska, co potwierdziły także wskaźniki ekotoksykologiczne I_{geo} w korzeniu (średnio i umiarkowanie mocno zanieczyszczony) i w liściach *Taraxacum officinale* (praktycznie niezanieczyszczone), co oznacza znacznie niższy stopień akumulacji w roślinach w porównaniu do I_{geo} gleb.

Index geokumulacyjny I_{geo} **miedzi** obliczony dla gleb pozwala stwierdzić, że gleby:

- ze Zdzeszowic są **umiarkowanie ekstremalnie, silnie oraz umiarkowanie mocno** nią zanieczyszczone*. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna miedzi w ww. glebach pozwala stwierdzić, że w największej ilości występuje ona w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska, co potwierdziły także wskaźniki ekotoksykologiczne I_{geo} w korzeniu (praktycznie niezanieczyszczony i słabo zanieczyszczony) i w liściach *Taraxacum officinale* (praktycznie niezanieczyszczone i słabo zanieczyszczone), co oznacza znacznie niższy stopień akumulacji w roślinach w porównaniu do I_{geo} gleb;

- podobną zależność stwierdzono w glebach z Dąbrowy Górniczej, gdzie miedź występowała głównie w połączeniach niedostępnych dla środowiska (frakcja VII), a potwierdził to również znacznie słabszy stopień akumulacji tego metalu przez *Taraxacum officinale* (praktycznie niezanieczyszczone liście i korzeń) z Dąbrowy w porównaniu do *Taraxacum officinale* ze Zdzeszowic (gdzie największy udział Cu poza frakcją VII przypadł również na frakcje trudnodostępne IV i V).

Index geokumulacyjny I_{geo} **cynku** obliczony dla gleb pozwala stwierdzić, że gleby:

- z Dąbrowy Górniczej są **ekstremalnie i silnie** nim zanieczyszczone*. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna cynku w ww. glebach pozwala stwierdzić, że w największej ilości występuje on w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska, co potwierdziły także wskaźniki ekotoksykologiczne I_{geo} w korzeniu (słabo i średnio zanieczyszczone) i w liściach *Taraxacum officinale* (średnio zanieczyszczone), co oznacza znacznie niższy stopień akumulacji w roślinach w porównaniu do I_{geo} gleb;
- ze Zdzeszowic są **silnie** nim zanieczyszczone* (gleby punktu 3 i 5 Z.). Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna cynku w ww. glebach pozwala stwierdzić, że w największej ilości występuje on w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska, co potwierdziły także wskaźniki ekotoksykologiczne I_{geo} w korzeniu (praktycznie niezanieczyszczone oraz słabo i średnio zanieczyszczone) i w liściach *Taraxacum officinale* (słabo i średnio zanieczyszczone), co oznacza znacznie niższy stopień akumulacji w roślinach w porównaniu do I_{geo} gleb.

Index geokumulacyjny I_{geo} **niklu** obliczony dla gleb pozwala stwierdzić, że gleby z Dąbrowy Górniczej i Zdzeszowic są praktycznie nim niezanieczyszczone*, z kolei wskaźniki ekotoksykologiczne, tj. I_{geo} , w korzeniu i w liściach *Taraxacum officinale* zebranego zarówno w Dąbrowie Górniczej, jak i Zdzeszowicach wykazały **umiarkowanie ekstremalne, silne, umiarkowanie mocne oraz średnie** zanieczyszczenie tym metalem. Sekwencyjna ekstrakcja chemiczna niklu w ww. glebach wskazuje ponadto, że w największej ilości występuje on w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska. W tej sytuacji można sugerować, że wysokie zanieczyszczenie roślin niklem jest związane z pobieraniem/zatrzymywaniem go przez rośliny bezpośrednio z powietrza.

Zastosowana metoda oceny jakościowej zawartości metali ciężkich oraz uzyskane wyniki badań zawartości metali w roślinach mogą się okazać przydatne przy udoskonaleniu metod oceny stopnia zanieczyszczenia gleb. Ponadto celem pracy była odpowiedź, czy konieczne trzeba stosować drogie metody chemiczne, czy możliwe jest zastąpienie ich metodami biologicznymi.

Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano, że metody biologiczne pozwoliły:

- a) zidentyfikować rodzaj zanieczyszczeń emitowanych przez koksownie (zarówno zakumulowane w glebie jak i bezpośrednio pobierane z powietrza);

- b) zidentyfikować zagrożenie zanieczyszczenia roślin niklem, miedzią oraz chromem, które prawdopodobnie pobierają bezpośrednio z powietrza (osiadanie pyłów wynoszonych z koksowni), gdyż metale te w glebach oznaczono w niższych ilościach niż w roślinach, a chemicznie w największych ilościach występowały w połączeniach słabo lub niedostępnych dla środowiska (frakcje od IV do VII);
- c) określić potencjalną mobilność metali (indeks Ti) – głównie w glebach punktu 2 D.G., gdzie chemicznie mangan w największej ilości oznaczono jako tlenki manganu, tj. w formach łatwo dostępnych dla środowiska (frakcja III). Potwierdziły to również wyniki uzyskane dla wskaźnika translokacji tego metalu, a najwyższą jego wartość – 1 670% uzyskano dla *Taraxacum officinale* rosnącego właśnie na glebach punktu 2 D.G. (koncentracja Mn: w korzeniu *Taraxacum officinale* 5,64 mg/kg_{s.m.}, w organach nadziemnych rośliny 94,4 mg/kg_{s.m.}) była znacznie wyższa od wartości obliczonych dla roślin rosnących na pozostałych stanowiskach, gdzie znaczny udział tego metalu oznaczono chemicznie we frakcjach słabo lub niedostępnych (od 84,7% do 173%) dla środowiska.

Badania zawartości metali w *Taraxacum officinale* (zebranych w bezpośrednim sąsiedztwie Koksowni w Dąbrowie Górniczej i Zdzeszowicach) potwierdziły dane literaturowe, że poszczególne części tej samej rośliny (korzeń, łodyga, liść, kwiatostan) akumulują zróżnicowaną ilość metali, jednocześnie stwierdzono, że najczęściej badane tkanki, tj. liście nie zawsze kumulują największą ilość metali śladowych.

Wysoka koncentracja różnego rodzaju zanieczyszczeń w roślinach, w tym również metali ciężkich zależy przede wszystkim od ilości tego typu zanieczyszczeń i form w jakich występują w środowisku, a następnie od specyficznych cech poszczególnych gatunków roślin, zdolności do pobierania danego metalu przez system korzeniowy roślin jak również od warunków siedliska (pH gleby, przewodności elektrolitycznej właściwej, składu granulometrycznego, zawartości węgla i substancji organicznej). Przeprowadzone badania wykazały, że zawartość analizowanych metali ciężkich w glebach objętych oddziaływaniem emisji Koksowni Przyjaźń w Dąbrowie Górniczej oraz Koksowni ArcelorMittal Poland S.A Oddział w Zdzeszowicach zależy przede wszystkim od usytuowania tych gleb względem emitorów zanieczyszczeń oraz zakumulowanych metali w glebie przez wiele lat, szczególnie w początkowym okresie działalności obu zakładów. Powiązania metali oznaczone w poszczególnych frakcjach zależały głównie od rodzaju metalu, w mniejszym stopniu od właściwości gleb, spośród których największy wpływ na biodostępność metali wykazał odczyn gleb Zgodnie z przyjętą klasyfikacją odczynu gleby, wykorzystane w doświadczeniach z Dąbrowy Górniczej charakteryzowały się odczynem lekko kwaśnym (pH=5,7) lub obojętnym (pH 6,6–7,0), na co wskazują także badania w strefie ochronnej Huty Katowice przeprowadzone przez Langhamer (1985), przed uruchomie-

niem zakładu. W Łosieniu (teren w pobliżu Koksowni Przyjaźń) gleby obojętne stanowiły 72%, natomiast w Strzemieszycach Wielkich i Małych 95%. Podobne wyniki uzyskali Wrona i Truszkowski (1982) oraz Karweta (1989), którzy stwierdzili, że 28% gleb w Dąbrowie Górniczej ma odczyn lekko kwaśny, a 65% obojętny i zasadowy.

Gleby ze Zdzeszowic charakteryzuje odczyn od lekko kwaśnego (pH 6,4–6,5), poprzez kwaśny (pH 4,8–5,2) do obojętnego. Podobne wartości odczynu gleby (pH 6,5–7,5) w rejonie oddziaływania hut podają w swoich pracach między innymi Łaszczyca i wsp. (2004) oraz Przedpełska i Wierzbicka (2007) (pH 7,3).

Gleby na obszarach objętych emisjami z koksowni są zanieczyszczone m.in. emitowanymi związkami siarki, które ulegają przemianom do SO_3 , a następnie reagując z wodą lub parą wodną tworzą kwas siarkowy, który opada w postaci suchego lub kwaśnego opadu zakwaszając gleby oraz bezpośrednio negatywnie oddziałuje na rośliny. Zakwaszenie gleb zwiększa mobilność większości metali oraz ich biodostępność dla roślin (Grzesiak i wsp., 2004, 1997; Motowicka-Terelak, Terelak, 1995). Również wysokie pH, zmniejsza sorpcję anionów oraz przez rozpuszczone ligandy zwiększa stopień kompleksowania niektórych kationów, zwiększając mobilność pierwiastków śladowych (Dmuchowski, 2005). Wysoki odczyn może także zmniejszać mobilność metali w glebie m.in. poprzez zwiększenie wytrącania kationów w postaci węglanów lub wodorotlenków, zwiększenie sorpcji śladowych kationów przez substancję humusową oraz zwiększenie sorpcji kationów na tlenkach manganu, żelaza i glinu. Na zmniejszenie mobilności metali wpływa duża zawartość minerałów ilastych, które zwiększają wymianę jonową metali śladowych w całym zakresie pH, duża zawartość substancji humusowej, która wpływa na zwiększenie kompleksowania większości pierwiastków oraz obecność tlenków glinu, manganu i żelaza (Buczowski, Kondzielski, Szymański, 2002).

W glebach ze Zdzeszowic, które charakteryzowały się wyższym zakwaszeniem, kadm, ołów, mangan i miedź (w największych ilościach) oznaczono w połączeniach łatwo dostępnych dla ekosystemów. Również w glebach z Dąbrowy Górniczej, pomimo ich obojętnego i lekko kwaśnego odczynu stwierdzono występowanie biodostępnych form kadmu, ołowiu i manganu.

Odczyn obojętny i lekko kwaśny jest charakterystyczny dla miejskich gleb antropogenicznych (Greinert, 2010; Karczewska i Kabała, 2010; Niedbała i in., 2010). Obojętny odczyn gleb powinien mieć korzystny wpływ na ograniczenie ruchliwości metali oraz ich immobilizację (Karczewska i Kabała, 2010), jednak w glebach z Dąbrowy Górniczej, pomimo ich obojętnego odczynu (w glebach, w których wykonano sekwencyjną ekstrakcję chemiczną) występowały mobilne formy kadmu, ołowiu i manganu.

Na zwiększenie mobilności metali w glebach wpływa także wysoka przewodność elektrolityczna właściwa (Zhang i in., 2012), która w glebach z obszaru Dąbrowy Górniczej jest zróżnicowana i waha się od 72 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 337 $\mu\text{S}/\text{cm}$,

natomiast w glebach ze Zdieszowic od 130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ do 708 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Najwyższe wartości odnotowano w glebach punktów 4 D.G. (337 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 6 D.G. (320 $\mu\text{S}/\text{cm}$), 4 Z. (589 $\mu\text{S}/\text{cm}$) i 5 Z. (708 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Pojemność sorpcyjna gleby, zachodzące w niej procesy sorpcji wymiennej i specyficznej oraz desorpcji kationów decydują o przechodzeniu metali z fazy stałej do roztworu glebowego.

Uzyskane wyniki badań zawartości WWA w glebach, w rejonie zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej i w Zdieszowicach, pozwalają stwierdzić, że zawartość tego typu zanieczyszczeń w glebach z obszaru II (Zdieszowice) była znacznie wyższa od ich zawartości w glebach z obszaru I (Dąbrowa Górnicza). Na zawartość WWA w badanych glebach wpływ miały:

- dominujące kierunki wiatru (na kierunku przeważających wiatrów oznaczono znacznie wyższe zawartości niż na stronie zawietrznej);
- usytuowanie oraz odległość od emitorów zanieczyszczeń (wraz ze wzrostem odległości od emitorów zmniejsza się zawartość WWA w glebach);
- pokrycie szatą roślinną oraz rodzaj roślinności (na terenach leśnych oznaczono mniejsze zawartości WWA);

w przypadku gleb pobranych w Dąbrowie Górniczej na koncentrację WWA w glebie dodatkowy wpływ może mieć sąsiedztwo Koksowni ArcelorMittal Poland Oddział w Dąbrowie Górniczej (dawna Huta Katowice).

11. Wnioski

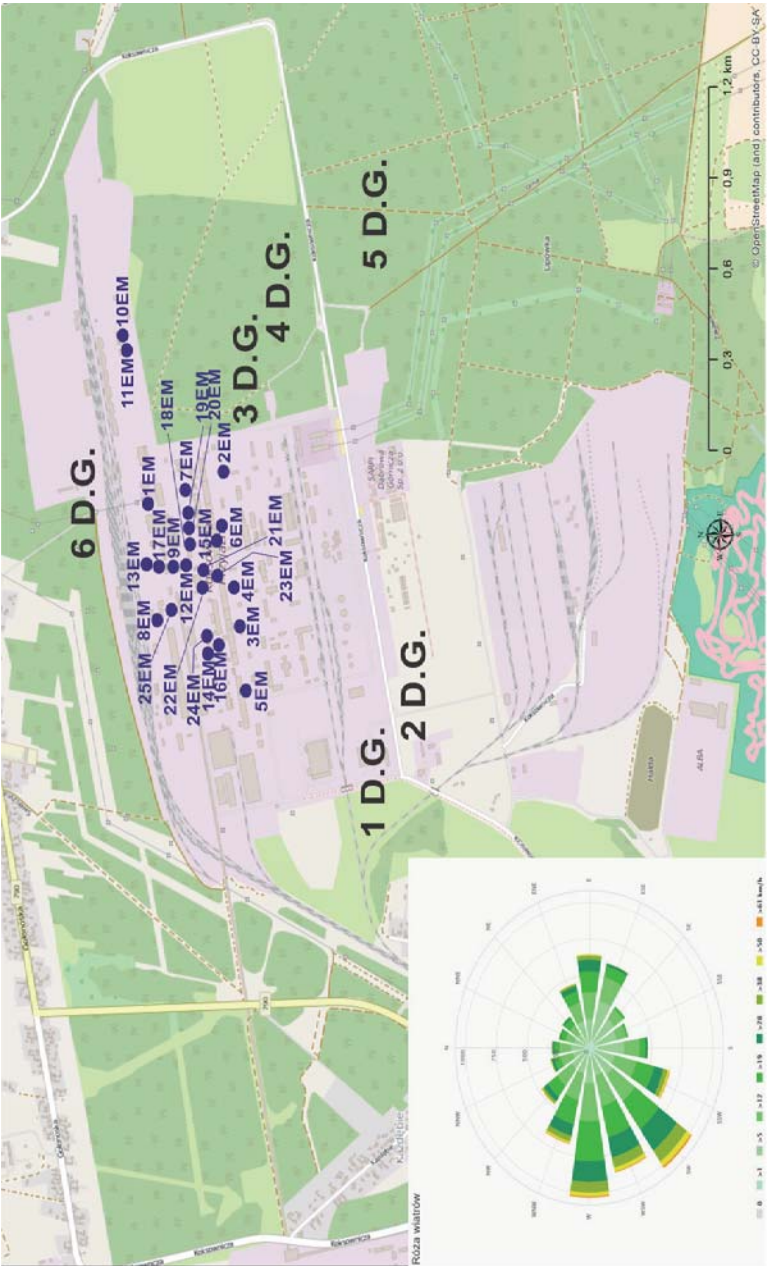
W oparciu o przeprowadzone badania można przedstawić następujące wnioski:

1. Na podstawie całkowitej zawartości metali ciężkich oznaczonych w roślinach poddanych testom laboratoryjnym, jak i pobranych w terenie oraz w analizowanych próbkach gleb, w których wykonano ponadto sekwencyjną ekstrakcję chemiczną metali (tj. połączeń w jakich metale występują) można stwierdzić, że:
 - całkowita zawartość **cynku, manganu i ołowiu** w roślinach koreluje z całkowitą zawartością w glebach oraz we frakcjach biodostępnych (frakcje od I do III);
 - **nikiel i miedź** w glebach w największych ilościach oznaczono, w połączeniach niedostępnych dla środowiska (frakcja VII), natomiast w szeregach koncentracji, zawartości całkowitej w roślinach, plasowały się one na pierwszych lub jednych z pierwszych miejsc, jak np. **nikiel** w liściach *Betula pendula* (ze stanowiska 2 Z.), *Taraxacum officinale* (ze stanowiska 3 Z. i 5 Z.) oraz **miedź** w liściach *Betula pendula* (ze stanowiska 6 D.G.), *Taraxacum officinale* (ze stanowiska 4 D.G.). W tej sytuacji należy sugerować, że są one pobierane/zatrzymywane przez rośliny bezpośrednio z powietrza.

2. Zawartości biodostępnych form **cynku, ołowiu i chromu** w glebach ze **Zdzieszowic** wykazały największy wpływ na kiełkowanie *Cucumis sativus* L., *Sinapis alba* L. oraz *Lepidium sativum* L. (pełna korelacja), natomiast na wzrost długości korzenia *Cucumis sativus* L. największy wpływ miała całkowita zawartość **kadmu** w glebie a nie tylko udział form biodostępnych Cd.
3. Zawartości biodostępnych form **ołowiu, chromu i manganu** w glebach z **Dąbrowy Górniczej** wykazały największy wpływ na wzrost długości korzenia *Triticum aestivum* L. Biodostępne powiązania **chromu i manganu** w glebach z Dąbrowy Górniczej wykazały również istotny wpływ na kiełkowanie nasion *Triticum aestivum* L. (pełna korelacja). Całkowita zawartość **chromu** w glebach z **Dąbrowy Górniczej** wykazała istotny wpływ na względny wzrost korzenia *Lepidium sativum* L., a całkowita zawartość **cynku, kadmu, niklu i ołowiu** w ww. glebach wykazała wysoki stopień korelacji z indeksem kiełkowania (GI) *Triticum aestivum* L.
4. Obliczone wartości indeksu geokumulacyjnego (badania biologiczne) potwierdziły chemicznie oznaczone zanieczyszczenie gleb:
 - Dąbrowy Górniczej – cynkiem, kadmem i ołowiem;
 - Zdzieszowic – cynkiem, miedzią i ołowiem.
5. Pełną korelację uzyskanych wyników badań chemicznych (sekwencyjna ekstrakcja chemiczna) i biologicznych (wskaźnik biokoncentracji BCF, względnego kiełkowania nasion RSG, wzrostu korzenia RRG, indeks kiełkowania GI i indeks geokumulacyjny I_{geo}) potwierdzono dla zanieczyszczenia gleb i roślin **kadmem, ołowiem, miedzią, chromem, cynkiem i manganem**.
6. Istotną zależność korelacji ($R=1$) pomiędzy zawartością metali w roślinach, a zawartością całkowitą oraz frakcji biodostępnych (od I do III) w glebie stwierdzono dla: **miedzi, chromu i manganu** tylko w liściach *Betula pendula* rosnącej w Zdzieszowicach, **ołowiu** w liściach i łodygach oraz korzeniu *Taraxacum officinale* rosnącego na glebach z Dąbrowy Górniczej oraz **kadmu** w *Triticum aestivum* L. rosnącej na glebach ze Zdzieszowic.
7. W wielu analizowanych w pracy zakresach metody biologiczne stanowią dobre uzupełnienie dla badań chemicznych np. oznaczenie zawartości **niklu, miedzi i chromu** w glebie nie pozwoliło w pełni zidentyfikować zagrożenia z ich strony, ponieważ oznaczono je w bardzo małych ilościach, a ponadto występowały w połączeniach niedostępnych dla środowiska, a np. *Taraxacum officinale* zebrany ze stanowiska 5 Z. wykazał ekstremalne zanieczyszczenie **niklem**, *Taraxacum officinale* rosnący na glebach punktów 2 i 4 D.G. – **miedzią**, *Taraxacum officinale* ze stanowiska 6 D.G. – **chromem**, a *Triticum aestivum* L. z badań laboratoryjnych wykazała ekstremalne zanieczyszczenie **niklem** na glebach punktu 2, 4 i 6 D.G.

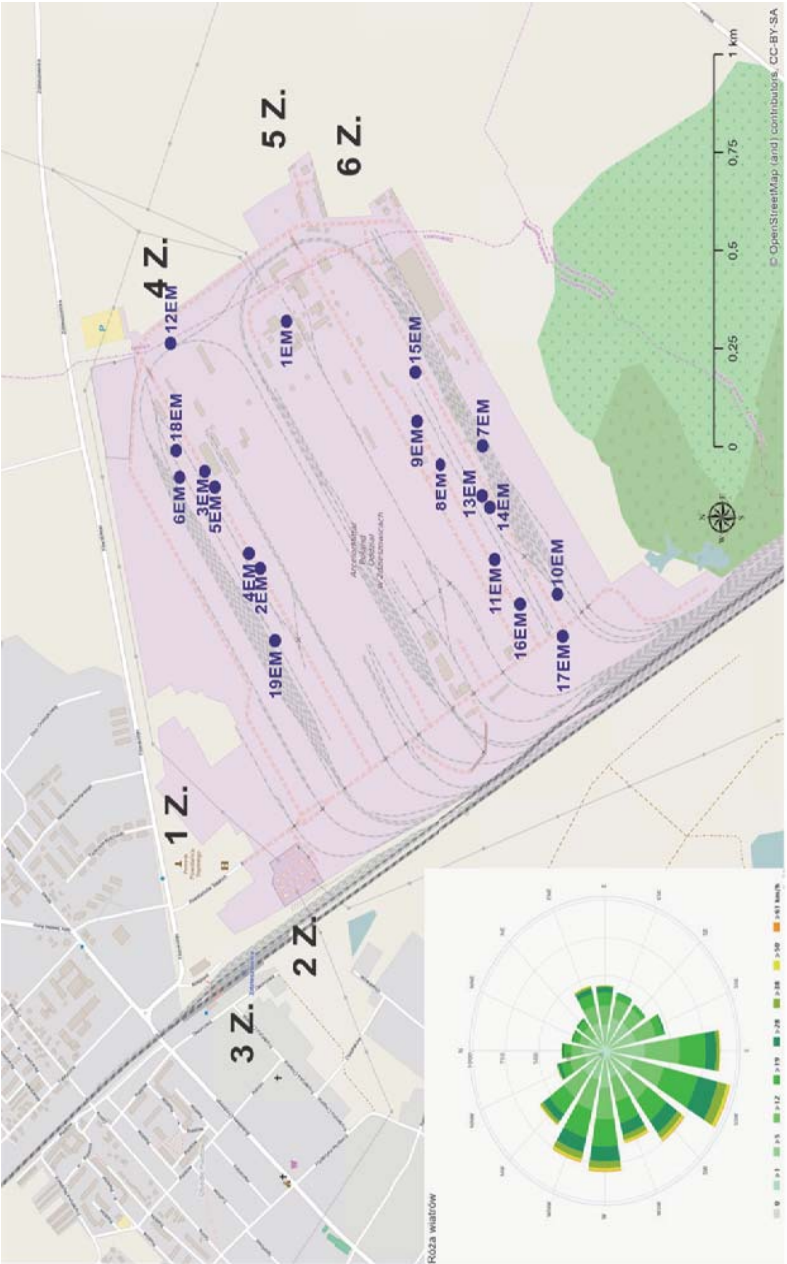
8. Efekt stymulacji obecnych w glebie WWA na wzrost korzeni roślin testowych odnotowano dla: *Sinapis alba* L. rosnącej na glebach punktu 5 i 6 D.G., *Triticum aestivum* L. rosnącej na glebie punktu 2 D.G. oraz 1, 2 i 3 Z., a także *Lepidium sativum* L. rosnącej na glebie punktu 3 Z., tj. w punktach, w których gleby charakteryzowała wysoka zawartość WWA (przekroczenie wartości określonej w RMŚ z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi: naftalenu (gleby punktu 2 Z.), antracenu (gleby punktów 2 i 3 Z.), benzo(a)antracenu i chryzenu (gleby punktów 6 D.G. oraz 1, 2 i 3 Z.), benzo(k)fluorantenu (gleby punktów 2 i 5 D.G. oraz 1, 2 i 3 Z.), benzo(a)piren i benzo(ghi)perylen (gleby punktów 2, 5 i 6 D.G. oraz 1, 2 i 3 Z.).
9. Uzyskane wyniki badań biologicznych i chemicznych pozwalają stwierdzić, że jest możliwe określenie stopnia zanieczyszczenia środowiska tylko w oparciu o wskaźniki biologiczne, a zatem **istnieje możliwość zastąpienia drogich, skomplikowanych i czasochłonnych metod chemicznych, tańszymi i prostszymi metodami biologicznymi.**

Załączniki



1D.G.-6D.G. - punkty pomiarowo-kontrolne

Mapa 1. Lokalizacja punktów pomiarowo-kontrolnych w pobliżu Kokosni Przyjaźń Sp. z o.o. w Dąbrowie Górniczej (obszar badawczy 1)



• - emitory
1Z.-6Z. - punkty pomiarowo-kontrolne

Mapa 2. Lokalizacja punktów pomiarowo-kontrolnych w pobliżu Koksozni ArcelorMittal Poland S.A. Oddział w Zdzieszowicach (obszar badawczy II)

Literatura

- Alexander M.: *Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants*, Environmental Science & Technology, **34**, 20, 4259–4265 (2000).
- Allen H.E.: *Importance of speciation of metals in natural waters and soils to risk assessment*. [w:] *Report of International Workshop on Risk Assessment of Metals and their Inorganic Compounds*. Int. Council on Metals and the Environment, Ottawa, 141–157 (1997).
- Alloway B.J.: *Heavy metals in soils*. Blackie Academic, London, [w:] Dmuchowski W.(red.) Use of plant bioindicators in assessment of environmental contamination with heavy metals, Reports of the botanical garden of the Polish Academy of Sciences, Series Monographs and Treatises, **7**, 1–117 (1995).
- Alloway B.J., Ayres D.C.: Chemiczne podstawy zanieczyszczenia środowiska, PWN, Warszawa (1999).
- Anioł-Kwiatkowska J.: *Mniszek lekarski wśród najcenniejszych roślin leczniczych*, Wiadomości Zielarskie, **37**, 04, 10–11 (1995).
- Apostoli P.: *The role of element speciation in environmental and occupational medicine*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, **363**, 5–6, 499–504 (1999).
- Baker A.J.M., R.R. Brooks: *Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements – a review of their distribution, ecology and phytochemistry*, Biorecovery, **1**, 81–126 (1989).
- Balaceanu C.E., M. Dumitru, A. R. Lacatusu, N. Florena: *Soil pollution in the Rovinari area under the influence of the coal-fired power station*, Scientific Papers UASVM Bucharest, Series A, **54**, 89–96 (2011).
- Banin A., F.E. Han: *Heavy metal fluxes in perturbed soils at various moisture regimes*, [w:] 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Element Research, Wien, **1**, 126–127 (1999).
- Barceló J., C. Poschenrieder: *Hyperaccumulation of trace elements: from uptake and tolerance mechanisms to litter decomposition; selenium as an example*, Plant Soil, **341**, 31–35 (2011).
- Bartlett R.J.: *Soil redox behaviour*, [w:] D.J. Sparks (red.) Soil physical chemistry, CRC Press, Boca Raton Fl, 179–207 (1986).

- Baund-Grasset F., S. Baund-Grasset, S.L.Safferman: *Evaluation of the bioremediation of contaminated soil with phytotoxicity tests*, Chemosphere, **26**, 7, 1365–1374 (1993).
- Beiseyeva G., J. Abuduwali: *Migration and accumulation of heavy metals in disturbed landscapes in developing ore deposits, East Kazakhstan*, Journal of Arid Land, **5**, 2, 180–187 (2013).
- Biernacka E., I. Małuszyńska, M.J. Małuszyński: *Zawartość ołowiu w wierzchniej warstwie gleb z wybranych rejonów Polski o różnym stopniu antropopresji*. Przegląd Naukowy Inżynieria i Kształtowanie Środowiska, **16**, 4 [38], 7–12 (2007).
- Bonin J.L., M.J. Simpson : *Variation in phenanthrene sorption coefficients with soil organic matter fractionation: the result of structure or conformation?*, Environmental Science & Technology, **41**, 1, 153–159 (2007),.
- Branquinho C., H. C. Serrano, M.J. Pinto, M.A. Martins-Loução: *Revisiting the plant hyperaccumulation criteria to rare plants and earth abundant elements*, Environmental Pollution, **146**, 2, 437–443 (2007).
- Brümmer G.W.: *Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils*, [w:] The Importance of Chemical "Speciation" in Environmental Processes, Springer, Heidelberg, 399–414 (1986)
- Brümmer G.W., J. Gerth, U. Herms: *Heavy metals species, mobility and availability in soils*, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, **149**, 382–398 (1986).
- Bucheli T.D., F. Blum, A. Desaulles, O. Gustafsson: *Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon and molecular markers in soils of Switzerland*, Chemosphere, **56**, 11, 1061–1076 (2004).
- Buczowski R., I. Kondzielski, T. Szymański: *Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi*, Wyd. Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 19–23 (2002).
- Bukar L.I., S.S. Hati, G.A. Dimari, M. Tijjani: *Study of Vertical Migration of Heavy Metals in Dumpsites Soil*, ARPN Journal of Science and Technology, **2**, 2, 50–55 (2012).
- Buszewski B., A. Jastrzębska, T. Kowalkowski, A. Górna-Binkul: *Monitoring of Selected Heavy Metals Uptake by Plants and Soils in the Area of Toruń, Poland*, Polish Journal of Environmental Studies, **9**, 6, 511–515 (2000).
- Cabała J.: *Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb*, Prace Naukowe, UŚL., 2729, Wyd. UŚL., Katowice (2009).
- Cai Q.Y., C.H. Mo, Y.H. Li, Q.Y. Zeng, A. Katsoyiannis, Q.T. Wu, J.F. Fèrard: *Occurrence and assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from vegetable fields of the Pearl River Delta, Suth China*, Chemosphere, **68**, 159–168 (2007).
- Cajuste L.J., J. Cruz-Diaz, C. Garcia-Osorio: *Extraction of heavy metals from contaminated soils: I. sequential extraction in surface soil and their*

- relationship to DTPA extractable metals and metal plant uptake*, Journal of Environmental Science and Health, Part A, **35**, 7, 1141–1152 (2000).
- Caligari, P.D.S., P.E. Brandham: *Wheat taxonomy: the legacy of John Percival*, The Linnean Society of London, Special Issue, 3, 190 (2001).
- Cappuyns V., R. Swennen, A. Vandamme, M. Niclaes: *Environmental impact of the former Pb–Zn mining and smelting in East Belgium*, Journal of Geochemical Exploration, **88**, 1–3, 6–9 (2006).
- Caussey D., M. Gochfeld, E. Gurzau, C. Neagu, H. Ruedel: *Lessons from case studies of metals: investigating exposure, bioavailability, and risk*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **56**, 45–51 (2003).
- Chaineau C.H., J.L. Morel, J. Oudot: *Phytotoxicity of plant uptake of fuel oil hydrocarbons*, Journal of Environmental Quality, **26**, 6, 1478–1483 (1997).
- Chojnacka K., A. Chojnacki, H. Górecka, H. Górecki: *Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants*, Science of The Total Environment, **337**, 1–3, 175–182 (2005).
- Chung M.K., R. Hu, K.C. Cheung, M.H. Wong: *Pollutants in Hong Kong soils: polycyclic aromatic hydrocarbons*, Chemosphere, **67**, 3, 464–473 (2007).
- Clemente R., D.J. Walker, A. Roig, M.P. Bernal: *Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Anzalcóllar (Spain)*, Biodegradation, vol. 14, p. 199–205 (2003).
- Clevenger T.E.: *Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes*, Water, Air, and Soil Pollution, **50**, 3–4, 241–254 (1990).
- Coates J.D., R.T. Anderson, D.R. Lovley: *Anaerobic oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons under sulfate-reducing conditions*, Applied and Environmental Microbiology, **62**, 3, 1099–1101 (1996).
- Dąbkowska-Naskręt H., S. Różański: *Mercury content in garden soils of urban agglomeration*, GlobalNEST International Journal, **9**, 3, 237–241 (2007).
- Denaix L., M.R. Semlali, K. Huber, F. Douay, F. Van Oort: *Zn, Pb and Cd transfer in polluted soils situated in the proximity of metallurgical plants*, [w:] 5th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements. Proceedings of extended abstracts; vol. II, ISTER, Wien 938–939 (1999).
- Diatta J.B., W. Grzebisz, K. Apolinarska: *A study of soil pollution by heavy metals in the city of Poznań (Poland) using dandelion (Taraxacum officinale WEB) as a bioindicator*, Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, Series Environmental Development, **6**, 2, <http://www.ejpau.media.pl> (2003).
- Djingova R., I. Kuleff: *Monitoring of heavy metal pollution by Taraxacum officinale*, [w:] E. Królak, Zależności pomiędzy zawartością metali ciężkich w opadzie całkowitym, glebie i roślinie wskaźnikowej Taraxacum sp. na Nizienie Południowopodlaskiej, Rozprawa naukowa nr 75, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2004.
- Dmuchowski W.: *Use of plant bioindicators in assessment of environmental contamination with heavy metals*, Reports of the botanical garden of the

- Polish Academy of Sciences, Series: Monographs and treatises, **7**, 1–116 (2005).
- Dobrzański B., S. Zawadzki: *Gleboznawstwo*, Państw. Wydaw. Rolnicze i Leśne, Warszawa, 1995.
- Dudka S., M. Piotrowska, A. Chlopecka, T. Witek: *Trace element contamination of soil and crop plants by mining and smelting industry in southwest Poland*, Journal of Geochemical Exploration, **52**, 1–2, 237–250 (1995).
- Dzierżanowski K., S.W. Gawroński: *Analiza zawartości metali ciężkich w glebie i liściach mniszka lekarskiego w sąsiedztwie ruchliwej ulicy miejskiej przy użyciu przenośnego spektrometru XRF*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **50**, 202–211 (2011).
- Erel Y., A. Veron, L. Halicz: *Tracing the transport of anthropogenic Pb in the atmosphere and in soils using isotopic ratios*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **61**, 21, 4495–4505 (1997).
- Ernst W.H.O.: *Bioavailability of heavy metals and decontamination of soil by plants*, Applied Geochemistry, **11**, 1–2, 163–167 (1996).
- Ettler V., M. Mihaljevic, M. Komarek: *ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **378**, 311–317 (2004).
- Fismes J., C. Perrin-Ganier, P. Empereur-Bissonnet, J.L. Morel: *Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils*, Journal of Environmental Quality, **31**, 5, 1649–1656 (2002).
- Förstner U.: *Metal speciation – general concepts and applications*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **51**, 1–4, 5–23 (1993).
- Fränzle O., J. Krinitz, W. Schmotz, T. Delschen, J. Leisner-Saaber: *Harmonisierung der Untersuchungsverfahren und Bewertungsmastäbe für den Bodenschutz mit der Russischen Föderation*. Terytze K. (eds), Report No UBA-FB 95-048. Texte 60/95. Umweltbundesamt, Berlin 1995.
- Gawroński S.W., M. Greger, H. Gawrońska: *Plant Taxonomy and Metal Phytoremediation*, [w:] Sherameti I., A. Varma (red.) Detoxification of Heavy Metals 1st ed. Series: Soil Biology, **30**, 91–109 (2011).
- Ghos M., S.P. Singh: *A comparative study of cadmium phytoextraction by accumulator and weed species*, Environmental Pollution, **133**, 2, 365–371 (2005).
- Gleyzes C., S. Tellier, M. Astruc: *Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, **21**, 6–7, 451–467 (2002).
- Gogolev A., B.M. Wilke: *Combination effects of heavy metals and fluoranthene on soil bacteria*, Biology and Fertility of Soils, **25**, 3, 274–278 (1997).
- Gong P., B.M. Wilke, E. Strozzi, S. Fleischmann: *Evaluation and refinement of a continuous seed germination and early seedling growth test for the use in the ecotoxicological assessment of soils*, Chemosphere, **44**, 3, 491–500 (2001).

- Gorlach E., F. Gambuś: *Desorpcja i fitotoksyczność metali ciężkich zależnie od właściwości gleby*, Roczniki Gleboznawcze – Soil Science Annual, **42** (3/4), 207–214 (1991).
- Greinert A.: *Selected heavy metals and their behaviour in urban soil quality standards*, Environment Protection Engineering, **36**, 1, 45–53 (2010).
- Greinert H., A. Greinert: *Ochrona i rekultywacja środowiska glebowego*, Wydawnictwo Politechniki Zielonogórskiej, Zielona Góra, (1999).
- Gruca-Królikowska S., W. Waclawik: *Metale w środowisku cz. II, Wpływ metali ciężkich na rośliny*, Chemia, Dydaktyka, Ekologia, Metrologia, **11** (1–2), 41–56 (2006).
- Gruszczyński S.: *The problem of the estimation of the industrial soil pollution extent*, Polish Journal of Soil Science, **40**, 1, 33–34 (2007).
- Grzesiak J., P. Grzesiak, J. Rosada: *Charakterystyka zanieczyszczeń gazowych emitowanych do atmosfery w procesie produkcji kwasu siarkowego*, [w:] G. Schroeder (red) Chemiczne aspekty badań środowiska, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań, tom 2, 215, ISBN 83-89936-02-X, 105–114 (2004).
- Grzesiak P., G. Schroeder, W. Hopke: *Degradation of the natural environment resulting from the presence of sulfur compounds in the atmosphere*, Polish Journal of Environmental Studies, **6**, 4, 45–48 (1997).
- Guthrie-Nichols E., A. Grasham, C. Kazunga, R. Sangaiah, A. Gold, J. Bortiatynski, M. Salloum, P. Hatcher: *The effect of aging on pyrene transformation in sediments*, Environmental Toxicology and Chemistry, **22**, 40–49 (2003).
- Gworek B.: *Wpływ zeolitów na zmniejszenie akumulacji metali ciężkich w roślinach uprawianych na glebach zanieczyszczonych*. Wyd. SGGW, Warszawa (1993).
- Gworek B., I. Kondzielski, A. Mocek: *Speciation of lead in industrially polluted soils – a comparison of two extraction methods*, [w:] Dudzińska M.R., A. Pawłowski (red.) Environmental Engineering, Taylor and Francis Group, London, 513–521 (2007), ISBN 13978-0-415-40818-9.
- Gworek B., A. Mocek: *Obieg pierwiastków w przyrodzie*, Monografia T. I, IOŚ, Warszawa (2001).
- Gworek B., A. Mocek, I. Kondzielski: *Speciation of Copper in Industrially polluted Soils – a Comparison of Two Sequential Extraction Methods*, Polish Journal of Environmental Studies, **15**, 2a, 295–303 (2006).
- Gworek B., J. Rateńska: *Migracja rtęci w układzie powietrze–gleba–roślina*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **41**, 614–623 (2009).
- Huang J.W., J.J. Chen, W.R. Berti, S.D. Cunningham: *Phytoremediation of Lead Contaminated Soils: Role of Synthetic Chelates in Lead Phytoextraction*, Environmental od SciencesTechnology, **31**, 3, 800–805 (1997).
- Hwang S., T.J. Cutright: *Statistical implications of pyrene and phenanthrene sorptive phenomena: effects of sorbent and solute properties*, Archives of Environmental Contamination and Toxicology, **44**, 2, 152–159 (2003).

- Jensen J., M. Mesman: *Ecological risk assessment of contaminated land – decision support system for site specific investigation*. EU Project LIBERATION. RIVM report, No. 711701047 (2007).
- Jones K.C., R.E. Alcock, D.L. Johnson, G.L. Northcott, K.T. Semple, P.J. Woolgar: *Organic chemicals in contaminated land: analysis, significance and research priorities*, Land Contamination and Reclamation, **4**, 189–197 (1996).
- Jones K.C., P. de Voogt: *Persistent organic pollutants (POPs): state of the science*, Environmental Pollution, **100**, 1–3, 209–221 (1999).
- Kabała C., T. Chodak: *Gleby*, [w:] Smolnicki K., M. Szykasiuk (red) Informator o stanie środowiska Wrocławia 2002, Dolnośląska Fundacja Ekorozwoju, 66–73 (2002).
- Kabała C., T. Chodak, L. Szerszeń, A. Karczewska, K. Szopka, U. Frątczak: *Factors influencing the concentration of heavy metals in soils of allotment gardens in the city of Wrocław, Poland*, Fresenius Environmental Bulletin, **18**, 7, 1118–1124 (2009).
- Kabata-Pendias A., A. Krakowiak: *Useful Phytoindicator (Dandelion) for Trace Metal Pollution*, [w:] Andren, A.W., T.W. Bober (red.) The 5th International Conference Proceedings: Transport, Fate and Effects of Silver in the Environment, p. 145–150 (1997).
- Kabata-Pendias A., S. Dudka: *Trace metal contents of *Teraxacum officinale* (dandelion) as a convenient environmental indicator*, Environmental Geochemistry and Health, **13**, 2, 108–113 (1991).
- Kabata-Pendias A., H. Pendias: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa (1999).
- Kabata-Pendias A., M. Piotrowska, T. Witek: *Ocena jakości i możliwości rolniczego użytkowania gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi*, Instytut Uprawy, Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach. Seria P, nr 53, 514 (1993).
- Kabir E., S. Ray, K.H. Kim, H.O. Yoon, E.C. Jeon, Y.S. Kim, Y.S. Cho, S.T. Yun, R.J. Brown: *Current status of trace metal pollution in soils affected by industrial activities*, The Scientific World Journal, (2012), doi: 10.1100/2012/916705.
- Karczewska A.: *Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność*, Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu, nr 432, 1–159 (2002).
- Karczewska A., C. Kabała: *Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi na Dolnym Śląsku – potrzeby i metody rekultywacji*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Rolnictwo XCVI, nr 576, 59–79 (2010).
- Karweta S.: *Oddziaływanie Huty Katowice na skład chemiczny roślin i gleb w obszarze strefy ochronnej* [w:] Kombinat Metalurgiczny „Huta Katowice” w Dąbrowie Górniczej a zmiany środowiska przyrodniczego, Polska Akademia Nauk, Komitet Inżynierii Środowiska, Biuletyn nr 5, Wrocław–Warszawa–Kraków, 169–182 (1990).

- Kaupenjohann M., W. Wilcke: *Heavy metal release from a serpentine soil using a pH-stat technique*, *Soil Science Society of America Journal*, **59**, 4, 1027–1031 (1995).
- Kennedy V.H., A.L. Sanchez, D.H. Oughton, A.P. Rowland: *Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soils for root uptake*, *Analyst*, **122**, 8, 89–100 (1997).
- Kersten M., U. Förstner: *Speciation of trace metals in sediments and combustion waste*, [w:] Ure A.M., C.M. Davidson (red.) *Chemical speciation in the environment*, Chapter 9, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, Glasgow. 234–275 (1995).
- Kiepas-Kokot A.: *Zawartość wybranych metali ciężkich w glebach poddawanych wieloletniej działalności produkcyjnej*, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, Szczecin, (2014).
- Klimkowicz-Pawlas A.: *Wpływ wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na aktywność mikrobiologiczną gleb i na rośliny*. Praca doktorska, IUNG-PIB Puławy (2005).
- Klimkowicz-Pawlas A.: *Oddziaływanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na siedliskową funkcję gleby*, Monografie i rozprawy naukowe 22, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy, Puławy, ISBN 978-83-7562-029-0 (2009).
- Klimkowicz-Pawlas A., J. Krulová, B. Smreczak, B. Maliszewska-Kordybach: *Wykorzystanie testu Phytotoxkit do oceny gleb zanieczyszczonych przez WWA – badania wstępne*, [w:] Mat. Konf. Pierwsza Krajowa Konferencja i Warsztaty Naukowe „Ekotoksykologia w ochronie środowiska glebowego i wodnego”, Puławy, s. 111–114 (2007).
- Koopmans G.F., P.F.A.M. Römkens, J. Song, E.J.M. Temminhoff, J. Japenga: *Predicting the Phytoextraction Duration to Remediate Heavy metal Contaminated Soils*, *Wat. Air and Soil Pollution*, **181**, 1–4, 355–371 (2007).
- Krishnamurti G.S.R.: *Speciation of heavy metals: an approach for remediation of contaminated soils*, [w:] Wise D.L., D. J. Cichon, H. I. Inyang, U. Stottmeister (red.) *Remediation Engineering of Contaminated Soils (Environmental Science & Pollution)*, Marcel Dekker. Inc., New York–Basel (2000).
- Krishnamurti G.S.R., R. Naidu: *Solid-solution equilibria of cadmium in soils*, *Geoderma*, **113**, 1–2, 17–30 (2003).
- Królak E.: *Zależności pomiędzy zawartością metali ciężkich w opadzie całkowitym, glebie i roślinie wskaźnikowej Taraxacum sp. na Nizienie Południowopodlaskiej*, Rozprawa naukowa nr 75, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce (2004).
- Kummerová M., J. Krulová, S. Zazulka, J. Triska: *Evaluation of fluoranthene phytotoxicity in pea plants by Hill reaction and chlorophyll fluorescence*, *Chemosphere*, **65**, 3, 489–496 (2006).

- Kummerová M., L. Slovák, I. Holoubek: *Phytotoxicity studies of benzo(a)pyrene with Lactuca sativa*, Toxicological & Environmental Chemistry, **51**, 1–4, 197–203 (1995).
- Kuna P.: *Wpływ emisji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) z zakładów koksowniczych w Dąbrowie Górniczej (woj. śląskie) na zanieczyszczenie środowiska glebowego*, Przegląd Geologiczny, **58**, 1 (2010).
- Kwiatkowska-Malina J., A. Maciejewska: *Wpływ materii organicznej na pobieranie metali ciężkich przez rzodkiewkę i facelię*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **40**, 217–223 (2009).
- Lăcătușu R., M. Lungu, S. Teodorescu, M.M. Stanciu-Burileanu, A.R. Lăcătușu, V.M. Stroe, R. Lazăr, N. Rizea: *Heavy metals abundance in the soils of the Pantelimon- Brănești area, Ilfov country: iron, manganese, nickel, lead, zinc*, Present Environment and Sustainable Development **5**, 2, 195–208 (2011).
- Langhamer L.: *Środowisko glebowe strefy ochronnej Huty „Katowice”*, Maszynopis WOPR, Śmiłowice, [w:] Pawełko K., A. Śliwińska-Wyrzychowska (red.)| Zawartość siarki w wybranych gatunkach roślin użytków zielonych wokół kombinatu metalurgicznego w Dąbrowie Górniczej, Prace Naukowe Akademii im. Jana Długosza w Częstochowie, Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa (1985),
- Laxen D.P.H., 1985, Nitrogen Dioxide – An Air Quality Problem In London?, London Environmental Bulletin, vol. 3, no. 2, p. 10–12.
- Lin Z., Du J., K. Yin, L. Wang, H. Yu: *Mechanism of concentration addition toxicity: they are different for nonpolar narcotic chemicals, polar narcotic chemicals and reactive chemicals*, Chemosphere, **54**, 11, 1691–1701 (2004).
- Lis J., A. Pasieczna: *Szczegółowa mapa geochemiczna Górnego Śląska 1:25000, promocyjny arkusz Sławków*, Państwowy Instytut Geologiczny (Poland), Wydawnictwo Kartograficzne Polskiej Akademii Ekologicznej, Warszawa, 48 s., 65 map kolor (1999).
- Lis J., A. Pasieczna: *Atlas geochemiczny Polski, 1: 2 500 000*, PIG, Warszawa, 34 s., 74 mapy kolor (1995).
- Lis J., A. Pasieczna, B. Karbowska, W. Zembrzusi, Z. Lukaszewski: *Thallium in soil and stream sediments of a Zn + Pb mining and smelting area*, Environmental Science & Technology, **37**, 20, 4569–4572 (2003).
- Luo W., Y. Lu, X. Tong, B. Wang, G. Wang, Y. Shi, T. Wang, J. Naile, J.P. Giesy: *Distribution of copper, cadmium and lead in soils from former industrialized urban areas of Beijing, China*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, **82**, 3, 378–383 (2009).
- Łabętowicz J.: *Skład chemiczny roztworu glebowego w zróżnicowanych warunkach glebowych i nawozowych*, Wyd. Fundacja „Rozwój SGGW”, Warszawa (1995).

- Łabętowicz J., B. Rutkowska: *Próba wykorzystania składu chemicznego roztworu glebowego w diagnostyce nawożenia mikroelementami*, Zeszyty Problenowe Postępów Nauk Rolniczych, **471**, 1, 45–52 (2000).
- Łaszczyca P., M. Augustyniak, A. Babczyńska, K. Bednarska, A. Kafel, P. Miguła, G. Wilczek, I. Witas: *Profiles of enzymatic activity in earthworms from zinc, lead and cadmium polluted areas near Olkusz (Poland)*, Environment International, **30**, 7, 901–910 (2004).
- Maciejewska A., J. Kwiatkowska: *Heavy metals accumulation by plants for soils treated by the brown coal derived preparation*, [w:] Gworek B., J. Misiak (red) *Obieg pierwiastków w przyrodzie – bioakumulacje, toksyczność, przeciwdziałania*, wyd. Instytut Ochrony Środowiska, Lublin, 594–600 (2003).
- Maestri E., M. Marmiroli, G. Visioli, N. Marmiroli: *Metal tolerance and hyperaccumulation: Cost and trade-offs between traits and environment*, Environmental and Experimental Botany, **68**, 1, 1–13 (2010).
- Maila M.P., T.E. Cloete: *Germination of *Lepidium sativum* as a method to evaluate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal from contaminated soil*, International Biodeterioration and Biodegradation, **50**, 2, 107–113 (2002).
- Maksymiec W.: *Effect of copper on cellular processes in higher plants*, Photosynthetica, **34**, 3, 321–342 (1997).
- Maliszewska-Kordybach B.: *Trwałość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie*. Rozprawa habilitacyjna, wyd. IUNG, Puławy (1993).
- Maliszewska-Kordybach B.: *Polycyclic aromatic hydrocarbons in agricultural soils in Poland: preliminary proposals for criteria to evaluate the level of soil contamination*, Applied Geochemistry, **11**, 1–2, 121–127 (1996).
- Maliszewska-Kordybach B.: *Persistent organic contaminants in the environment: PAHs as a case study*, [w:] Block J.C., V.V. Goncharuk, P. Baveye (red.) *Bioavailability of Organic Xenobiotics in the Environment: Practical Consequences for the Environment*, NATO ASI Series (ASEN2), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **64**, 3–34 (1999).
- Maliszewska-Kordybach B.: *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Agroecosystems – Example of Poland*, Polycyclic Aromatic Compounds, **21**, 1–4, 287–295 (2000).
- Maliszewska-Kordybach B.: *Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in freshly contaminated soils – the effect of oil physicochemical properties and aging*, Water, Air and Soil Pollution, **168**, 1–4, 113–128 (2005).
- Maliszewska-Kordybach B., B. Smreczak: *Fitotoksyczne oddziaływanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebach o zróżnicowanych właściwościach*, Roczniki. Gleboznawcze, Warszawa, **L**, 1/2, 15–30 (1999).
- Maliszewska-Kordybach B., B. Smreczak: *Habitat function of agricultural soils as affected by heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons contamination*, Environment International, **28**, 8, 719–728 (2003).

- Manahan S.E.: *Toksykologia środowiska, Aspekty chemiczne i biochemiczne*, Wydawnictwa Naukowe PWN, Warszawa (2017).
- Manea A., M. Dumitru, N. Vranceanu, S. Dumitru, I. Isnoveanu: *Vertical Distribution of Copper Content in soil from Zlatna Area*, Research Journal of Agricultural Science, **43**, 3, 118–124 (2011).
- Manohar D., G.L. Viswanatha, S. Nagesh, V. Jain, H.N. Shivaprasad: *Ethnopharmacology of Lepidium Sativum Linn (Brassicaceae): A Review*, Journal of Phytotherapy Research, **2**, 1, p. 1–7 (2012).
- Maskall J., K. Whitehead, I. Thornton: *Heavy metal migration in soil and rocks at historical smelting sites*, Environmental Geochemistry and Health, **17**, 3, 127–138 (1995).
- McBride M.B., 1994, Environmental chemistry of soils, Oxford University Press, New York, NY.
- McBride M.B.: *Soluble trace metals in alkaline stabilized sludge products*, Journal of Environmental Quality, **27**, 3, 578–584 (1998).
- McGrath S.P.: *Phytoextraction for soil remediation*, [w:] Brooks R. R. (red.) Plants that hyperaccumulate heavy metals, CAB Intern. 261–385 (1998).
- McLaughlin M.J., B.A. Zarcinas, D.P. Stevens, N. Cook: *Soil testing for heavy metals*, Communications in Soil Science and Plant Analysis, **31**, 11– 14, 1661–1700 (2000).
- Meers E., R. Samson, F.M.G. Tack, A. Ruttens, M. Vandegehuchte, J. Vangronsveld, M.G. Verloo: *Phytoavailability assessment of heavy metals in soils by single extractions and accumulation by Phaseolus vulgaris*, Environmental and Experimental Botany, **60**, 3, 385–396 (2007).
- Meers E., V. Unamuno, M. Vandegehuchte, K. Vanbroekhoven, W. Geebelen, R. Samson, J. Vangronsveld, L. Diels, A. Ruttens, G. Du Laing, F. Tack: *Soil solution speciation of Cd as affected by soil characteristics in unpolluted and polluted soils*, Environmental Toxicology and Chemistry, **24**, 3, 499–509 (2005).
- Mertens J., S. Luyssaert, K. Verheyen: *Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction*, Environmental Pollution, **138**, 1, 1–4 (2005).
- Meyer J.S.: *The utility of the terms “bioavailability” and “bioavailable fraction” for metals*, Marine Environmental Research, **53**, 4, 417–423 (2002).
- Miller E.K., A.J. Friedman: *Lead migration in forest soils: response to changing atmospheric inputs*, Environmental Science & Technology, **28**, 4, 662–669 (1994).
- Mitchell R.L., M.D. Burchett, A. Pulkownik, L. McCluskey: *Effects of environmentally hazardous chemicals on the emergence and early growth of selected Australian plants*, Plant and Soil, **112**, 2, 195–199 (1988).
- Mocek A.: *Możliwości racjonalnego zagospodarowania gleb chemicznie skażonych w przemysłowych strefach ochrony sanitarnej*, Rozpr. Nauk. 185, Akademia Rolnicza, Poznań (1989).

- Mocek A., S. Drzymala, P. Maszner: *Geneza, analiza i klasyfikacja gleb*, Wyd. Uniwersytetu Przyrodniczego, Poznań, ISBN 83-7160-415-7 (2010).
- Mocek A., W. Owczarzak, R. Kala: *Fractionation of heavy metals in soils as an indicator of their translocation to the trophic chain and Gordon Walters*, Polish Journal of Environmental Studies, **6**, 104–107 (1997).
- Morera M.T., J.C. Echeverria, C. Mazkarian, J.J. Garrido: *Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils*, Environmental Pollution, **113**, 2, 135–144 (2001).
- Motelay-Massei A., D. Ollivon, B. Garban, M.J. Teil, M. Blanchard, M. Chevreuil: *Distribution and spatial trends of PAHs and PCBs in soils in the Seine River basin, France*, Chemosphere, **55**, 4, 555–565 (2004).
- Motowicka-Terelak T., H. Terelak: *Gleboznawstwo ekologiczne. Wybrane zagadnienia*, Wyd. Wszechnicy Mazurskiej, Olecko, ISBN 83-86523-64-6 (2002).
- Motowicka-Terelak T., H. Terelak: *Obszary ekologicznego zagrożenia gleb w Polsce w wyniku oddziaływania czynników antropogenicznych*, Zesz. Probl. Post. Nauk. Roln., **Z**, 422, 43–54 (1995).
- Müller G.: *Schwermetalle in den sedimenten des Rheins – Veränderungen seit 1971*, Umschau, **79**, 778–783 (1979).
- Namieśnik J., J. Jaśkowski: *Zarys ekotoksykologii*, Gdańsk (1995).
- Namieśnik J., W. Wardencki: *Wykorzystanie roślinności w biomonitoringu środowiskowym*, Ecological Chemistry and Engineering, **7**, 3, 189–208 (2000).
- Niedbała M., B. Smolińska, K. Król: *Zanieczyszczenia gleb miejskich miasta Łodzi wybranymi pierwiastkami śladowymi*, Zeszyty Naukowe. Chemia Spożywcza i Biotechnologia, Politechnika Łódzka, **Z**. 74, 29–38 (2010).
- Niesiobędzka K., K. Krajewska: *Akumulacja metali ciężkich w glebach I roślinności trawiastej przy trasach szybkiego ruchu*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **31**, 278–283 (2007).
- Niesler J., Nadziakiewicz J. (red.): *Skuteczność redukcji emisji rtęci z procesów spalania osadów ściekowych w złożu fluidalnym*, Inżynieria Środowiska, Piece przemysłowe&kotły, nr 3/2015, 8–16 (2015).
- Njoku C., P.N. Ngene: *Content and distribution of heavy metals in an abandoned mechanic and non-mechanic sites in Abakaliki, Southeastern Nigeria*, Greener Journal of Physical Sciences, **2**, 1, 016–019 (2012).
- Northcott G.L., K.C. Jones: *Experimental approaches and analytical techniques for determining organic compound bound residues in soil and sediment*, Environmental Pollution, **108**, 1, 19–43 (2000).
- Norvell W.A.: *Comparison of Chelating Agents as Extractants for Metals in Diverse Soil Materials*, Soil Science Society of America Journal, **48**, 6, 1285–1292 (1984).
- Oleszczuk P., J. Pranagal: *Influence of agricultural land use and management on the contents of polycyclic aromatic hydrocarbons in selected silty soils*, Water, Air and Soil Pollution, **184**, 1–4, 195–205 (2007).

- Oleśków B.: *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi ogrodów działkowych rejonu Wrocławia*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **31**, 121–125 (2007).
- Ostrowska A., S. Gawliński, Z. Szczubiałka: *Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin: katalog*, Wyd. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa (1991).
- Pan B., B. Xing, S. Tao, W. Liu, X. Lin, Y. Xiao, H. Dai, X. Zhang, Y. Zhang, H. Yuan: *Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption*, Chemosphere, **68**, 7, 1262–1269 (2007).
- Panasiuk D., A. Głodek, J.M. Pacyna: *Scenariusze emisji rtęci do powietrza, wód i gleby w Polsce do roku 2020*, Proceedings of ECOpole, **6**, 2, 769–774 (2012).
- Paszko T., R. Gaszczyk: *Procesy sorpcyjno-desorpcyjne miedzi, niklu i cynku w glebach mineralnych. Wpływ kationu amonu*, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych, **434**, 1, 431–436 (1996).
- Petrova S., L. Yurukova, I. Velcheva: *Taraxacum officinale as a biomonitor of metals and toxic elements (Plovdiv, Bulgaria)*, Bulgarian Journal of Agricultural Science, **19**, 2, 241–247 (2013).
- Piaseczna A.: *Zawartość rtęci w glebach oraz osadach rzecznych i strumieniowych w regionie śląsko-krakowskim*, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, **457**, 69–86 (2014).
- Pietraszek E., J. Rakowska: *Oddziaływanie ropopochodnych na ludzi i środowisko*, [w:] Rakowska J., K. Radwan, Z. Ślosorz, E. Pietraszek, M. Łudzik, P. Suchorab: *Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów*, Wyd. Centrum Naukowo-Badawcze Ochrony Przeciwpowodziowej im. Józefa Tułiszewskiego Państwowy Instytut Badawczy, Józefów. 23–31 (2012).
- Ping L.F., Y.M. Luo, H.B. Zhang, Q.B. Li, L.H. Wu: *Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in thirty typical soil profiles in the Yangtze River Delta region, east China*, Environmental Pollution, **147**, 2, 358–365 (2007).
- Ping L., Y. Luo, L. Wu, W. Qian, J. Song, P. Christie: *Phenanthrene adsorption by soils treated with humic substances under different pH and temperature conditions*, Environmental Geochemistry and Health, **28**, 1–2, 189–195 (2006).
- Pomierny S., R. Ciepał: *Ocena wieloletniego oddziaływania emisji przemysłowych na gleby i rośliny w granicach strefy ochronnej „Huty Katowice”*, Acta Agrophysica, **4**, 2, 475–489 (2004).
- Pouyat R.V., I.D. Yesilonis, J. Russell-Anelli, N.K. Neerchal: *Soil Chemical and Physical Properties That Differentiate Urban Land-Use and Cover Types*, Soil Science of America Journal, **71**, 3, 1010–1019 (2007).
- Przedpelska E., M. Wierzbicka: *Arabidopsis arenosa (Brassicaceae) from a lead-zinc waste heap in southern Poland – a plant with tolerance to heavy metals*, Plant Soil, **299**, 1–2, 43–53 (2007).

- Quevauviller P.H., G. Rauret, B. Griepink: *Single and sequential extraction in sediments and soils*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **51**, 1–4, 231–235 (1993).
- Rachwał M., T. Magiera, M. Wawer: *Coke industry and steel metallurgy as the source of soil contamination by technogenic magnetic particles, heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons*, Chemosphere, **138**, 863–873 (2015).
- Rachwał M., Z. Strzyszczyński: *Wpływ przemysłu koksochemicznego na podatność magnetyczną gleb oraz zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i metali ciężkich w glebach*, Prace i Studia, IPIS PAN Zabrze, **81**, (2012).
- Rascio N., F. Navari-Izzo: *Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting?*, Plant Science, **180**, 2, 169–181 (2011).
- Reeves R.D.: *Hyperaccumulation of trace elements by plants*, [w:] Morel J.-L., G. Echevarria, N. Goncharova (red.) Phytoremediation of Metal – Contaminated Soils, Springer-Verlag ed., **68**, 25–52 (2006).
- Ren L., L.F. Zieler, D.G. Dixon, B.M. Greenberg: *Photoinduced effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on brassica napus (canola) during germination and early seedling development*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **33**, 1, 73–80 (1996).
- Rosada J.: *Concentration of heavy metals (Cu, Pb, Zn, Cd) and arsenic (As) in soils and plants in agricultural areas threatened by emissions from non-ferrous metallurgy*, Polish Journal of Chemical Technology, **7**, 2, 50–53 (2005).
- Rosada J.: *Factors Influencing the Uptake of Heavy Metals by Crops Plants in the Region of Industrial Emissions*, [w:] Górecki H., Z. Dobrzański, P. Kafarski (red.) Chemistry and Biochemistry in the Agricultural Production, Environment Protection, Human and Animal Health. Chemistry for Agriculture, **7**, Czech-Pol-Trade, Prague-Brussels, 589–591 (2006), ISBN 80-239-7759-8.
- Rosada J., J. Grzesiak: *The Total Content of Humus Compounds in the Soils Polluted by the Emission from Copper Foundry “Głogów”*, [w:] Górecki H., Z. Dobrzański, P. Kafarski (red.) Chemistry and Biochemistry in the Agricultural Production, Environment Protection, Human and Animal Health. Chemistry for Agriculture, **7**, Czech-Pol-Trade, Prague-Brussels, s. 592–596, ISBN 80-239-7759-8.
- Ross S.M.: *Toxic Metals in Soil – Plant Systems*. John Wiley and Sons Ltd. London (1994).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395).
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359) – utracił moc.

- Rule J.H.: *Use of small plants as a trace elements phytomonitors, with emphasis on the common dandelion, Taraxacum officinale*, [w:] Adriano D.C. (red) Biogeochemistry of trace elements, Sci. Technol. Letters, Northwood, 627–654 (1994).
- Rutkowski L.: *Klucz do oznaczania roślin naczyniowych Polski niżowej*, PWN (1998).
- Salminen R. (red), *Geochemical atlas of Europe. Part 1*. Geological Survey of Finland, Espoo. (2005)
- Salt D.E., R.D. Smith, I. Raskin: *Phytoremediation*, Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology, **49**, 643–668 (1998).
- Sas-Nowosielska A.: *Fitotechnologie w remediacji terenów zanieczyszczonych przez przemysł cynkowo-ołowiowy*, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, (2009).
- Sawicka B., E. Kotiuk: *Gorczyce jako rośliny wielofunkcyjne*, Acta Sci. Pol., Agricultura, **6**, 2, 17–27 (2007).
- Sawicka-Kapusta K., R. Swiergosz, K.P. Zjác, W. Koczańska: *Ocena skażenia rejonu olkuskiego na podstawie badań roślinności użytków rolnych*, Zeszyty Naukowe AGH 1368, Sozologia i Sozotechnika, Z. **32**, 181–199 (1990).
- Semple K.T., A.W.J. Morriss, G.I. Paton: *Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis*, European Journal of Soil Science, **54**, 4, 809–818 (2003).
- Seneta W., J. Dolatowski: *Dendrologia*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa (2009).
- Seńczuk W. (red.): *Toksykologia współczesna*, Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa (2005).
- Shakeri A., F. Moore, S. Modabberi: *Heavy Metal Contamination and Distribution in the Shiraz Industrial Complex Zone Soil, South Shiraz, Iran*, World Applied Sciences Journal, **6**, 3, 413–425 (2009).
- Shen G., Y. Lu, J. Hong: *Combined effect of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons on urease activity in soil*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **63**, 3, 474–480 (2006).
- Šichorová K., P. Tlustoš, J. Száková, K. Kořínek, J. Balík: *Horizontal and vertical variability of heavy metals in the soil of a polluted area*, Plant. Soil and Environment, **50**, 12, 525–534 (2004).
- Siebec G., R.L. Chaney, U. Kukier: *Liming to remediate Ni contaminated soils with diverse properties and a wide range of Ni concentration*, Plant and Soil, **299**, 1–2, 117–130 (2007).
- Sikkema J., J.A. De Bont, B. Poolman: *Mechanisms of membrane toxicity of hydrocarbons*, Microbiol. Rev., **59**, 2, 201–222 (1995).
- Smreczak B.: *Rozkład niektórych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w glebie i ich oddziaływanie na wybrane rośliny*, Praca doktorska, IUNG Puławy (1998).
- Smreczak B., B. Maliszewska-Kordybach: *Wstępne badania nad oznaczaniem potencjalnie biodostępnych frakcji wielopierścieniowych węglowodorów*

- aromatycznych (WWA) w glebach zanieczyszczonych tymi związkami*, Archiwum Ochrony Środowiska, **29**, 4, 45–55 (2003).
- Smreczak B., B. Maliszewska-Kordybach, A. Klimkowicz-Pawlas: *Influence of phenanthrene on tomato seedlings in soils with different physico-chemical properties*, Chemia i Inżynieria Ekologiczna, **14**, 5–6, 541–548 (2007).
- Song J., Z. Guo, X. Xiao, X. Miao, F. Wang: *Environmental availability and profile characteristics of arsenic, cadmium, lead and zinc in metal-contaminated vegetable soils*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **19**, 3, 765–772 (2009).
- Song J., F.J. Zhao, Y.M. Luo, S.P. McGrath, H. Zhang: *Copper uptake by Elsholtzia splendens and Silene vulgaris and assessment of copper phytavailability in contaminated soils*, Environmental Pollution, **128**, 3, 307–315 (2004).
- Spalek B.: *Wpływ wapnowania na zawartość i pobieranie kadmu i ołowiu przez roślinność łąki trwałej*, Roczn. Glebozn., **42**, 3/4, 223–228 (1991).
- Srinivasa Gowd S., M. Ramakrishana Reddy, P.K. Govil: *Assessment of heavy metal contamination in soil at Jajmau (Kanpur) and Unnao industrial areas of the Ganga Plain, Uttar Pradesh, India*, Journal of Hazardous Materials, **174**, 1–3, 113–121 (2010).
- Stace C.A.: *Taksonomia roślin i biosystematyka*, PWN, Warszawa, (1993).
- Sverdrup L.E.: *Toxicity of tar constituents in terrestrial ecosystem. Effects of eight polycyclic aromatic compounds on terrestrial plants, soil invertebrates and microorganisms*. Ph.D. Thesis, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Oslo (2001).
- Świetlik R., M. Trojanowska: *Metody frakcjonowania chemicznego stosowane w badaniach środowiskowych (Chemical fractionation methods used in environmental studies)*, Monitoring Środowiska Przyrodniczego, Kieleckie Towarzystwo Naukowe, Kielce, **9**, 29–36 (2008).
- Tacik T.: *Taraxacum Wiggers, Mniszek (Dmuchawiec)*, [w:] Jasiewicz A. (red.) *Flora Polska*, Warszawa, Kraków: PAN, Państwowe Wydawnictwo Naukowe (1980).
- Tack F.M.G., M.G. Verloo: *Chemical Speciation and Fractionation in Soil and Sediment Heavy Metal Analysis: A Review*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, **59**, 225–238 (1995).
- Takasaki M., T. Konoshima, H. Tokuda, K. Masuda, Y. Arai, K. Shiojima, H. Ageta: *Anti-carcinogenic Activity of Taraxacum Plant. I*, Biol. Pharm. Bull., **22**, 606–610 (1999).
- Tao S., Y.H. Cui, F.L. Xu, B.G. Li, J. Cao, W.X. Liu, G. Schmitt, X.J. R. Wang, W.R. Schen, B.P. Qing, R. Sun: *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin*, Science of The Total Environment, **320**, 1, 11–24 (2004).
- Templeton D.M.: *Biomedical aspects of trace element speciation*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, **363**, 5–6, 505–511 (1999).

- Templeton D.M., F. Ariese, R. Cornelis, L.G. Danielsson, H. Muntau, H.P. van Leeuwen, R. Lobinski: *Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000)*, Pure and Applied Chemistry, **72**, **8**, 1453–1470 (2000).
- Terelak H., T. Motowicka-Terelak, T. Stuczyński, C. Pietruch: *Pierwiastki śladowe (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) w glebach użytków rolnych Polski*, Biblioteka Monitoringu Środowiska, IOS, Warszawa (2000).
- Terelak H., T. Stuczyński, T. Motowicka-Terelak, M. Piotrowska: *Zawartość Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i S w glebach województwa katowickiego i Polski*, Archiwum Ochrony Środowiska, **23**, 3–4, 167–180 (1997).
- Terelak H., T. Stuczyński, M. Piotrowska: *Heavy metals in agricultural soils in Poland*, Polish Journal of Soil Science, **30**, 2, 35–42 (1997).
- Tessier A., P.G.C. Campbell, M. Bisson: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*, Analytical Chemistry, **51**, 7, 844–851 (1979).
- Teutsch N., Y. Erel, L. Halicz, A. Banin: *Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils*, Geochimica et Cosmochimica Acta, **65**, 17, 2853–2864 (2001).
- Turek-Szytów J., K. Miksch: *Fitotoksyczność oleju antracenowego*, [w:] Biotechnologia Środowiskowa. VII Ogólnopolskie Sympozjum Naukowo-Techniczne, Wisła-Jarzębata, 315–325 (2001).
- Turski R., S. Baran: *Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb*, Wyd. Akademii Rolniczej, Lublin (1995).
- Ullrich S.M., M.H. Ramsey, E. Helios-Rybacka: *Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom, an area Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland*, Applied Geochemistry, **14**, 2, 187–196 (1999).
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. *Prawo ochrony środowiska* (Dz.U. 2001 nr 62 poz. 627, ostatnia aktualizacja w 2019 r. – Dz.U. 2019 poz. 1396).
- Van Brummelen T.C., B. van Hattum, T. Crommentuijn, D.F. Kalf: *Bioavailability and ecotoxicity of PAHs*, [w:] Nielsen, A.H. (red.) The handbook of environmental chemistry, vol. 3, part J. PAHs and related compounds, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 203–263 (1998).
- Verbruggen N., C. Hermans, H. Schat: *Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants*, New Phytologist, **181**, 4, 759–776 (2009).
- Verner J.F., M.H. Ramsey, E. Helios-Rybacka, B. Jędrzejczyk: *Heavy metal contamination of soils around a Pb-Zn smelter in Bukowno, Poland*. Applied Geochemistry, **11**, 11–16 (1996).
- Vig K., M. Megharaj, N. Sethunathan, R. Naidu: *Bioavailability and toxicity of cadmium to microorganisms and their activities in soil: a review*, Advances in Environmental Research, **8**, 1, 121–135 (2003).

- Walker D.J., R. Clemente, A. Roig, M.P. Bernal: *The effects of soil amendments on heavy metal bioavailability in two contaminated Mediterranean soils*, Environmental Pollution, **122**, 303–312 (2003).
- Wcisło E.: *Soil Contamination with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Poland – a Review*, Polish Journal of Environmental Studies, **7**, 5, 267–272 (1998).
- Wieczorek J.K., Z.J. Wieczorek: *Phytotoxicity and accumulation of anthracene applied to the foliage and sandy substrate in lettuce and radish plants*, Ecotoxicology and Environmental Safety, **66**, 3, 369–377 (2007).
- Wierzbicka M.: *Ekotoksykologia. Rośliny, gleby, metale: monografia*, Wyd. Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa (2015), ISBN 978-83-235-1854-9.
- Wilson M.J., N. Bell: *Acid deposition and heavy metal mobilization*, Applied Geochemistry, **11**, 1–2, 133–137 (1996).
- Wojnar K., J. Wisz: *Rtęć w polskiej energetyce*, Energetyka, nr 4, 280–283 (2006).
- Wolt J.D.: *Soil solution chemistry: Applications to Environmental Science and Agriculture*, J. Wiley and Son, New York (1994).
- Woźny A.: *Ołów w roślinach – wnikanie, rozmieszczenie, reakcje*, Zeszyty Naukowe. Polska Akademia Nauk. Komitet Naukowy przy Prezydium PAN Człowiek i Środowisko, Z. nr. 21, s. 171–180 (1998).
- Wrona A., L. Truszkowski: *Kierunki degradacji gleb we wschodniej części GOP*, Problemy Postępu Technicznego, **5**, 101, 11–16 (1982).
- Wu Q.I., Yb. Zhang, Yq. Yao, Zj. Shen, H. Qi: *Evaluation of heavy metal pollution in urban soil and positioning of pollution sources*, Advances in information Sciences and Service Sciences, doi: 10.4156/AISS, 16.11 2012,.
- Wyżgolik B., S. Karweta, E. Surowiec: *Availability of heavy metals in soil of Dąbrowa Górnicza to plants*, Archiwum Ochrony Środowiska, **28**, 4, 41–50 (2002).
- Yesilonis I.D., R.V. Pouyat, N.K. Neerchal: *Spatial distribution of metals in soils in Baltimore, Maryland: role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines*, Environmental Pollution, **156**, 3, 723–731 (2008).
- Yun-Guo L., Z. Hui-Zhi, Z. Guang-Ming, H. Bao-Rong, L. Xin: *Heavy Metal Accumulation in Plants on Mn Mine Tailings*, Pedosphere, **16**, 1, 131–136 (2006).
- Zabawski J., J. Boratyński, E. Płaskowska: *Influence of different doses of Zn, Cu, Cd and Ni on the growth of soil micromycetes*, Archiwum Ochrony Środowiska, **1/2**, 123–133 (1987).
- Zarzycki K.: *Zarys ekologii* [w:] Białobok S. (red.) Brzozy, PWN, Warszawa–Poznań (1979).
- Zeien H., G.W. Brümmer: *Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Boden*. Mit. Dtsch. Bodenk. Gesellsch., **19/I**, 505–510 (1989).

- Zein H., G.W. Brümmer: *Ermittlung der Mobilität und der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels sequentieller Extraktion*, Mitteilungen Deutsche Bodenkundliche Gesellschaft, **66**, 1, 439–442 (1991).
- Zhang H., B. Cui, K. Zhang: *Surficial and Vertical Distribution of Heavy Metals in Different Estuary Wetlands in the Pearl River, South China*, Clean – Soil, Air, Water, **40**, 10, 1174–1184 (2012).
- Zhao Y., Z. Wang, W. Sun, B. Huang, X. Shi, J. Ji: *Spatial interrelations and multi-scale sources of soil heavy metal variability in a typical urban-rural transition area in Yangtze River Delta region of China*, Geoderma **156**, 216–227 (2010).
- Zayed, A., S. Gowthaman, N. Terry: *Phytoaccumulation of trace elements by wetland plants: I. duckweed*. Journal of Environmental Quality, **27**, 3, 715–721 (1998).
- Strony internetowe:
- <https://atlas.roslin.pl/plant/8285>
 - <https://atlas.roslin.pl/plant/7973>
 - <https://atlas.roslin.pl/plant/8120>
 - <https://atlas.roslin.pl/plant/8409>
 - <https://atlas.roslin.pl/plant/6470>
 - <http://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/5190/> (Johnson, C C. 2005. 2005 G-BASE field procedures manual. British Geological Survey, 65pp. (IR/05/097)).
 - <http://www.bip.dabrowa-gornicza.pl/BIP.aspx?Sel=5964&ident=30580> (Zmiana II edycji „Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego miasta Dąbrowy Górniczej”).
 - http://bip.zdzieszowice.pl/download/attachment/38621/kierunki_uchwalony.pdf (Studium uwarunkowań i kierunków zagospodarowania przestrzennego Gminy Zdzeszowice).
 - https://www.researchgate.net/profile/Agnieszka_Ziernicka-Wojtaszek (Weryfikacja rolniczo-klimatycznych regionalizacji Polski w świetle współczesnych zmian klimatu, Agnieszka Ziernicka-Wojtaszek, 2013)

WORKS & STUDIES – PRACE I STUDIA
of the Institute of Environmental Engineering
of the Polish Academy of Sciences

Ostatnio ukazały się:

1. Works & Studies – Prace i Studia no. 89, Justyna Gorgoń (red.):
Obszary miejsko-przemysłowe wobec zmian klimatu na przykładzie miast centralnej części Górnośląsko-Zagłębiowskiej Metropolii. IPIŚ PAN, Zabrze 2019.
2. Works & Studies – Prace i Studia no. 88, Eligiusz Kowalski: *Odzysk azotu amonowego ze ścieków metodą strącaniową*. IPIŚ PAN, Zabrze 2018.
3. Works & Studies – Prace i Studia no. 87, Czesława Rosik-Dulewska, Katarzyna Nocoń i Urszula Karwaczyńska: *Wytwarzanie granulatu z osadów ściekowych i popiołów lotnych w celu ich przyrodniczego (nawozowego) odzysku*. IPIŚ PAN, Zabrze 2016.
4. Works & Studies – Prace i Studia no. 86, Franciszek Pistelok: *Analiza wpływu zanieczyszczeń ze źródeł komunalnych na stan czystości wód powierzchniowych na przykładzie zlewni Przemszy*. IPIŚ PAN, Zabrze 2016.
5. Works & Studies – Prace i studia no. 85, Jan Koniecznyński, Monika Fabiańska, Barbara Kozielska, Bogusław Komosiński, Ewelina Cieślík oraz Tomasz Konieczny: *Geochemiczne badania nad występowaniem i pochodzeniem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w powietrzu atmosferycznym i gazach odlotowych*. IPIŚ PAN, Zabrze 2016.
6. Works & Studies – Prace i studia no. 84, Maciej Kostecki: *Rekultywacja antropogenicznego zbiornika wodnego Pławniowice metodą usuwania hypolimnionu – studium limnologiczne*. IPIŚ PAN, Zabrze 2014.

Zamówienia na prenumeratę proszę kierować:

Biblioteka Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrzu
aep@ipis.zabrze.pl

PL ISSN 0208-4112
ISBN 978-83-60877-14-2

