

Agnieszka Baran, Jerzy Wieczorek, Maja Jaworska

Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie

ZAWARTOŚĆ RTĘCI W GLEBACH WOJEWÓDZTWA MAŁOPOLSKIEGO*

Słowa kluczowe: rtęć, zanieczyszczenie gleby, rodzaj użytkowania, właściwości fizyczno-chemiczne gleb, antropopresja

Wstęp

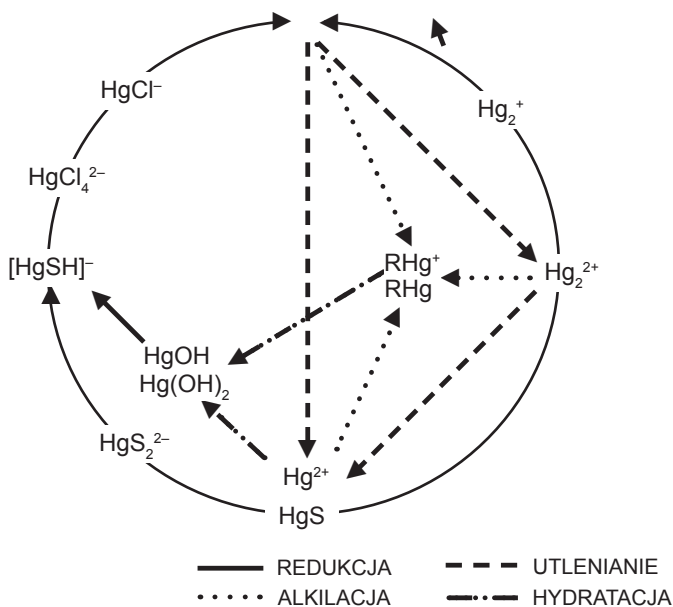
Formy i źródła rtęci w glebach

W grupie zanieczyszczeń nieorganicznych na szczególną uwagę zasługują zawartość rtęci, której nadmierna obecność w glebie stwarza potencjalne zagrożenie dla środowiska. Gleby z powodu małej zdolności do samooczyszczania mogą akumulować rtęć przez wiele lat, powodując lokalne zagrożenie dla wód gruntowych, roślin, zwierząt, a także dla człowieka (31). Rtęć jest uważana za jeden z najbardziej toksycznych pierwiastków w środowisku, nawet przy bardzo niskich stężeniach, ze względu na swoją aktywność chemiczną, biologiczną i zmienność form występowania (17, 23, 37, 38).

Rtęć (łac. *hydrargyrum*) jest metalicznym pierwiastkiem szlachetnym, z grupy cynkowców. Posiada ciekły stan skupienia w temperaturze 298 K. Gęstość rtęci wynosi $13,55 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, a masa molowa jest równa $200,59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Charakteryzuje się wysoką temperaturą wrzenia, wynoszącą 630 K, natomiast topi się w 243 K. Pierwiastek ten bardzo słabo miesza się z wodą – jego rozpuszczalność wynosi $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ g Hg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Posiada względnie małą przewodność elektryczną oraz wysoką prężność par. Ma srebrzystobiały kolor i silny połysk (50). Cechy te powodują, że rtęć obecna w środowisku przyrodniczym znajduje się w ciągłym ruchu (6), występując w trzech podstawowych formach: metalicznej (Hg^0) nieorganicznej (H^+ , Hg^{2+}) i organicznej. Pod względem właściwości, formy rtęci można podzielić na: lotne (Hg^0 , $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$), łatwo rozpuszczalne w wodzie (HgCl_2 , Hg^{2+}) oraz trudno rozpuszczalne kompleksy organiczne (CH_3Hg^+ , CH_3HgS^-) (rys. 1) (17). W zależności od stopnia utlenienia kationy rtęci mogą tworzyć szereg soli, m.in. halogenki rtęci Hg_2X_2 (połączenie z bromem, chlorem, fluorem czy jodem), sole tiocyjanianowe $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, siarczki rtęci HgS

* Problematyka prezentowana w trakcie XII Sympozjum "Trace elements in the environment", zorganizowanego w ramach zadania 1.2 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

(cynober), a także kompleksy cyjankowe $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ oraz $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$. Jednocześnie dwuwartościowe sole rtęci bardzo łatwo redukują się do niższych stopni utlenienia (48). Rtęć jest metalem bardzo łatwo reagującym ze związkami organicznymi. Najczęściej łączy się w trzy rodzaje grup: alkilortęciowe, arylortęciowe, alkoksyalkilortęciowe. W porównaniu do rtęci(I), jony rtęci(II) tworzą wiele trwałych połączeń z cząsteczkami biologicznie aktywnymi. Ich stabilność, a więc moc wiązania węgiel – rtęć, zależy od natury rodnika organicznego. Podczas, gdy związki arylortęciowe i alkoksyalkilortęciowe rozpadają się szybko, to alkilortęciowe, np. metylortęć, wykazują dużą trwałość w organizmach (48). Wpływa to na wysoce toksyczne działanie związków rtęci.



Rys. 1. Przemiany i związki rtęci w glebie

Źródło: Kabata-Pendias, Pendias (17)

Sposób migracji i wiązanie rtęci w glebach zależą od wielu czynników, a szczególnie od jej naturalnej zawartości, formy chemicznej, odczynu, zawartości materii organicznej, parowania i procesów ługowania (7, 13, 27, 28, 36). Jonowe formy tego metalu (Hg^{2+} i Hg_2^{2+}) są charakterystyczne dla gleb suchych, o przewadze warunków utleniających. Z kolei na terenach podmokłych, gdzie częściej występują warunki redukcyjne, dominują związki z siarką – HgS , CH_3HgS^- (17). Połączenia z grupy alkilortęciowej stanowią dominującą formę rtęci na terenach przejściowych. Do najważniejszych geochemicznych właściwości rtęci, wpływających na jej zawartość w glebach należy silne powinowactwo do związków siarki i substancji organicznej oraz łatwa lotność w formie pierwiastkowej (17, 36). W środowisku glebowym szczególną

rolę odgrywają procesy metylacji rtęci zachodzące w obecności substancji humusowych i mikroorganizmów, ponieważ powstające związki są łatwo pobierane przez rośliny i bardzo toksyczne (35). Część zakumulowanej rtęci w glebie ulega parowaniu po zredukowaniu do formy elementarnej (rys. 1), dlatego bardzo trudne jest ustalenie tła geochemicznego rtęci w glebach. Na glebach kwaśnych (pH 3-5) i zasobnych w próchnicę stężenie pierwiastka jest większe, niż w glebach alkalicznych (26). Ma to związek z intensywniejszą sorpcją tego metalu, przeprowadzaną przez substancję organiczną i minerały ilaste. Sorbują one pary rtęci prowadząc do jej akumulacji.

Na zawartość rtęci w glebie mają wpływ zarówno czynniki naturalne jak i antropogeniczne (19, 29, 30, 35, 36). Szacuje się, że globalnie ilość rtęci wprowadzana rocznie do środowiska to 4400-7500 ton, z czego jedna trzecia tej emisji przypada na naturalne źródła, a dwie trzecie powstaje w wyniku działalności człowieka (13, 24, 33). W globalnej emisji rtęci do środowiska dominują emisje tego metalu pochodzące z Azji (52%), następnie Afryki (18%), Europy (11%), Ameryki Płn. (9%), Australii (6%) i Ameryki Płd. (4%) (15). Z naturalnych źródeł, metal ten jest uwalniany do środowiska poprzez odsłonięcie rud, erozję i wietrzenie minerałów, a także erupcję wulkanów, emisję ze złóż gazu ziemnego oraz procesów biologicznej metylacji. Znanych jest ponad 60 minerałów rtęci, z których najważniejsze to rtęć rodzima i cynober (HgS) (24). Największe ilości tego pierwiastka występują w różnego rodzaju skałach osadowych – zwłaszcza w łupkach znajdujących się w płytkich poziomach skorupy ziemskiej. Ocenia się, że w skałach magmowych i osadowych znajduje się średnio około $10 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (14, 24). Ze źródeł naturalnych, w efekcie działania procesów geochemicznych, metal może być emitowany do wód, powietrza lub gleb.

Do źródeł antropogenicznych tego pierwiastka należy spalanie węgla i innych paliw energetycznych, utylizacja odpadów, hutnictwo żelaza, stali oraz metali nieżelaznych, spaliny silników samochodowych, zużyte lampy rtęciowe, a także przemysł chemiczny (uzyskiwanie chloru metodą rtęciową) i materiałów budowlanych (produkcja cementu i szkła). Jednocześnie rtęć może wnikać do środowiska w wyniku reemisji m.in. z osadów ściekowych lub z niezabezpieczonych odpadów: baterii, termometrów, akumulatorów, lamp rtęciowych i kabli (24, 35, 36). W Polsce największy udział w emisji rtęci do atmosfery mają procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii (spalanie węgla) (tab. 1). Spalanie węgla stanowi jedno z najważniejszych i największych antropogenicznych źródeł Hg (35). Opadanie pyłów z procesów spalania paliw kopalnych jest ważnym źródłem rtęci w powierzchniowych warstwach gleby.

W węglach, rtęć związana jest z występującym w nich pirytem, a także w formie połączeń z frakcją organiczną i popiołem mineralnym (30-35% ogólnej zawartości). Wykazano również, że węgiel kamienny ($0,1-0,15 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$) zawiera mniejsze ilości rtęci od węgla brunatnego ($0,32 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (24). W przypadku konwencjonalnych paliw energetycznych ilość emitowanego pierwiastka zależy także od rodzaju filtrów wychwytyjących zanieczyszczenia z gazów odlotowych. Przy wykorzystaniu urządzeń odsiarczających można zatrzymać od 50% do 70% emitowanej rtęci (24, 48).

W skład gazów powstałych przy spalaniu węgla wchodzi lotne postacie elementarne i dwuwartościowe rtęci. Formy Hg^{2+} wykazują jednak tendencję do szybkiego tworzenia związków oraz opadania, przez co podwyższają stężenie omawianego pierwiastka w glebach wokół źródła emisji. Rtęć trafia do środowiska również w wyniku procesów połączonych z wydobywaniem i przetwórstwem rud metali żelaznych oraz kolorowych. W górnictwie złota i srebra wykorzystuje się techniki amalgamacji, czyli zdolność rtęci do tworzenia stopów, związków chemicznych i rozpuszczania innych metali, dzięki czemu możliwa jest szybka ekstrakcja cennych pierwiastków. W efekcie takiej procedury uwolnione zostają ogromne ilości Hg – zarówno w formie par, jak i szkodliwych związków. Inne źródło emisji stanowi hutnictwo metali nieżelaznych. Stosowane w nim koncentraty sfalerytowe i tetradrytowe bardzo często zawierają domieszki rtęci (35). Istotnym emitentem rtęci są również zakłady zajmujące się wytwarzaniem chloru i sody, zwłaszcza na drodze elektrolizy stężonych roztworów wodnych chlorku sodu (48). Lotne formy Hg wprowadzane są do środowiska głównie z pomieszczeń elektrolizerów – przez urządzenia wentylacyjne, a także miejsc odprowadzenia wodoru, ścieków oraz odpadów stałych. Również zawiesina składowana na osadnikach może stanowić źródło tego pierwiastka. W przypadku ścieków ocenia się, że ok. 90% zawartości rtęci związane jest z zawiesiną, natomiast tylko 10% znajduje się w samym roztworze (48).

Tabela 1

Najważniejsze źródła emisji rtęci

Źródło emisji	Udział [%]
Procesy spalania w sektorze produkcji i transformacji energii (spalanie węgla kamiennego i brunatnego)	41,6
Procesy spalania w przemyśle (produkcja cementu)	41,2
Procesy spalania w sektorze komunalnym, mieszkaniowym i rolnictwie (spalanie węgla kamiennego i brunatnego)	9,6
Procesy produkcyjne (procesy w przemyśle metali żelaznych, produkcja chloru metodą rtęciową)	7
Spalanie odpadów komunalnych	0,6

Źródło: Lorenz, Grudziński 2007 (24)

Składowiska odpadów, popiołów, żużli, urządzeń elektrycznych, czy substancji chemicznych stanowią tzw. rozproszone źródła emisji. Ich udział w całkowitej ilości rtęci wprowadzanej do środowiska zależy od charakteru surowca, sprawności lokalnego systemu oczyszczania i recyklingu, poziomu kontroli nad miejscami odprowadzenia odpadów. Wykazano, że odpady komunalne zawierają od 0,3 do 14 mg $Hg \cdot kg^{-1}$, przy czym wartość ta najczęściej nie przekracza granicy 5 mg pierwiastka $\cdot kg^{-1}$ (48). W wyniku procesów fermentacji (zwłaszcza w efekcie acetogenezy) zdeponowany materiał ulega rozkładowi, co prowadzi do łągowania rtęci i wprowadzenia jej do odcieków. Jednocześnie najwyższe stężenia Hg posiadają odpady organiczne pochodzące

z selektywnej zbiórki, odcieki surowe oraz przefermentowany osad ze ścieków bytowych. Istotnym źródłem rtęci w glebie są również zaprawy nasienne i środki ochrony roślin stosowane w rolnictwie, a także nawożenie gleb ściekami komunalnymi (35).

Obecnie duży problem stanowi reemisja rtęci z powierzchni wód i gleb, która pośrednio związana jest z działalnością człowieka. Jest to efekt zanieczyszczenia środowiska ściekami oraz nawozami o wysokiej zawartości tego pierwiastka. W poddanych eutrofizacji zbiornikach wodnych związki rtęci ulegają przemianom do rtęci elementarnej i substancji z grup alkilortęciowych (41). Kolejne źródło może stanowić gleba i części roślinne, które zostały zatrute środkami ochrony roślin zawierającymi Hg (15).

Podwyższone stężenie rtęci w glebach i atmosferze mogą pojawić się nawet do 4-5 km od źródła emisji. Jednakże koncentracja tego pierwiastka w podłożu zależy od ilości rozproszonej w atmosferze i wyższa jest w bezpośrednim otoczeniu punktu emisji. Rteć z atmosfery gromadzi się w powierzchniowej warstwie dzięki wiązaniu z humusem, minerałami ilastymi oraz siarką (11, 35). Największą zawartość rtęci odnotowują się w glebach organicznych ($0,41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), podczas gdy przeciętna jej koncentracja w glebach na świecie mieści się w zakresie $0,02 - 0,15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (35). W glebach Europy, średnia zawartość rtęci wynosi $0,037 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (11, 44), natomiast w glebach Polski, mieści się w przedziale od $<0,05$ do $7,55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, przy czym w glebach użytkowanych rolniczo zawartość rtęci oszacowano na poziomie $0,06 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (18, 36). Duże koncentracje rtęci w glebach występują na obszarach górnictwa i hutnictwa rud. W rejonie górnictwa rtęci na Słowenii gleby zawierają do $107,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, a w glebach wokół hut Głogów i Legnica zawartość rtęci może wynosić $0,20-0,80 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (35). W związku z wysoką reaktywnością rtęci oraz jej zdolnością do akumulacji w glebach, wodach oraz organizmach żywych wprowadzono wartości graniczne dla tego pierwiastka. W Polsce dotyczą one zawartości rtęci w glebach i ziemi o różnicowanym przeznaczeniu oraz w komunalnych osadach ściekowych, które mają zastosowanie w rolnictwie (42, 43).

Toksyczność rtęci dla organizmów żywych

Pomimo wprowadzenia prawnych ograniczeń emisji oraz rygorystycznych kontroli, w aspekcie globalnym problemy z występowaniem rtęci w środowisku oraz w łańcuchach troficznych są aktualne i istotne. Jak wspomniano wcześniej, rteć posiada wiele form, zarówno organicznych jak i nieorganicznych, z których każda w mniejszym lub większym stopniu wykazuje toksyczność (25). Jednak powszechnie uważa się, że najbardziej szkodliwe dla organizmów żywych są pary rtęci i jej związki organiczne np. metylortęć – MeHg (25).

Rteć jest jednym z pierwiastków najłatwiej przyswajanych przez organizmy roślinne. Niemniej jednak nie stwierdzono żadnej funkcji metabolicznej u organizmów roślinnych, w której spełniałaby jakąś rolę. Rteć może być pobierana z gleb przez system korzeniowy lub też z powietrza przy wykorzystaniu aparatów szparkowych.

Bezpośredni pobór rtęci z atmosfery może stanowić źródło aż 70% rtęci obecnej w organizmach roślinnych. Rośliny wykazują zróżnicowaną tolerancję na zwiększone stężenie rtęci. Zależy to w znacznym stopniu od formy w jakiej występuje Hg i jej zawartości w glebie i powietrzu (12). Wpływ na fitoprzyswajalność ma również miejsce akumulacji tego pierwiastka i tak np., jeżeli rtęć odkłada się w tkankach biologicznie nieaktywnych, m. in. w korze lub częściach zdrewniałych, to rośliny mogą pobierać większe ilości rtęci bez szkody dla siebie. Buraki cukrowe, kukurydza i róża są organizmami o największej wrażliwości na nadmiar rtęci w glebach. Natomiast mchy, porosty, grzyby i igły sosen można wykorzystać, jako bioindykatory wyznaczające stopień skażenia środowiska (12). Organizmy zielone są grupą najbardziej narażoną na toksyczne działanie rtęci. Ma to związek z jej mobilnością w tkankach oraz tworzeniem silnych wiązań pomiędzy rtęcią a sulfhydrylowymi grupami białek roślinnych (17). Toksyczność rtęci u roślin objawia się plamami chlorotycznymi, brunatnieniem brzegów blaszek liściowych, skróceniem i deformacją kielków roślinnych oraz korzeni (17). Wykazano również negatywny wpływ rtęci na plonowanie. Pobór dużych ilości rtęci z podłoża może nawet skutkować zmianą składu chemicznego rośliny – zwłaszcza zaburzeniem stosunków pomiędzy makroelementami (10).

Bakterie i grzyby charakteryzują się dużą tolerancją na podwyższoną zawartość rtęci. Jest to związane z kluczową rolą mikroorganizmów, jaką pełnią w obiegu i procesach transformacji rtęci (17). Stwierdzono jednak, że stężenie powyżej 10 mg Hg · kg⁻¹ może wpływać szkodliwie na mikroorganizmy nitryfikacyjne.

W przypadku ludzi i zwierząt rtęć może dostać się do organizmu poprzez układ oddechowy, skórę oraz pożywienie. Dwie pierwsze drogi dotyczą par rtęci metalicznej i związków organicznych – człowiek może zaabsorbować aż 80% Hg dostępnej w powietrzu i do 5% pierwiastka zaaplikowanego na skórę. Z kolei przez układ pokarmowy dostają się związki organiczne i nieorganiczne rtęci (21). Charakteryzuje je zróżnicowana przyswajalność – niska w przypadku form nieorganicznych (ok. 7% dawki) oraz niemal całkowita (95%) w razie spożycia żywności zanieczyszczonej metylortęcią (48). Rtęć po przedostaniu się do organizmu ludzkiego trafia do krwiobiegu, gdzie łączy się z czerwonymi krwinkami. Za ich pomocą transportowana jest po całym układzie i odkładana w tkankach miękkich, zwłaszcza w nerkach i wątrobie. Okres półtrwania rtęci elementarnej we krwi wynosi 45 dni, przy czym czas ten wzrasta wraz z dawką. W przypadku nieorganicznych form rtęci okres połowicznego rozpadu wynosi około 40 dni, a dla metylortęci – 68 dni. Hg wydalane jest z organizmu ludzkiego poprzez fekalia, łzy, pot, łój, kobiece mleko i wydychane powietrze (32).

Rtęć metaliczna bardzo łatwo przekracza barierę krew – mózg, powodując uszkodzenia ośrodkowego układu nerwowego, a także krew – łożysko. Ze względu na drogę wchłaniania, powoduje największe szkody w układzie oddechowym. Powoduje ostre zapalenie oskrzeli, oskrzelików, a także śródmiąższowe zapalenie płuc, które prowadzi do zgonu na skutek niewydolności (45). Długotrwały kontakt z niskimi stężeniami par Hg prowadzi do osłabienia, zaburzeń układu pokarmowego, bólów

głowy, bezsenności, drżenia mięśni, utraty pamięci oraz stanu zapalnego jamy ustnej. Charakterystycznym objawem zatrucia są złogi siarczku, które odkładają się wokół dziąseł osoby chorej w postaci niebieskofioletowych rąbków (16).

Wprowadzona z pokarmem rtęć nieorganiczna akumuluje się głównie w nerkach (90%), gdzie wiąże się z metalotioneiną – niewielkim białkiem odpowiedzialnym za tworzenie kompleksów z pierwiastkami śladowymi. Tylko niewielka ilość Hg^{2+} przenika dalej – do mózgu i reszty tkanek. Zatrucie tą formą rtęci objawia się silnymi wymiotami, krwimoczem, krwawymi biegunkami, martwicą błony śluzowej jelit. Ostatecznym stadium jest proteinuria, ostra niewydolność nerek, a w efekcie śmierć (45). Osoby narażone na przewlekłą ekspozycję na nieorganiczne związki rtęci skarżą się na zapalenie jamy ustnej, zawroty i bóle głowy, nadpobudliwość, a także pogłębiające się uczucie zmęczenia (21).

Dimetylortęć i metylortęć stanowią najbardziej toksyczne związki Hg. Po przedostaniu się do organizmu ludzkiego najpierw akumulują się w nerkach, a następnie są transportowane do mózgu. Tam wyrządzają największe szkody. Jest to efekt blokowania syntezy białek neuronowych oraz wpływu tych form na selektywność błon komórkowych. Jednocześnie, dzięki dobrej rozpuszczalności w tłuszczach, organiczne związki rtęci bardzo łatwo przekraczają bariery pomiędzy krwią i łożyskiem (16, 45). Wykazano, że ich stężenie w krwinkach płodu jest większe, niż u kobiet ciężarnych (16, 45). W przeciwieństwie do dimetylortęci, która gromadzi się w organizmie człowieka, metylortęć tworzy połączenia z glutationem i jest usuwana z ustroju. Dimetylortęć jest wysoce aktywnym związkiem. Może przenikać przez tkaniny, plastik oraz gumę – materiały najczęściej stosowane jako zabezpieczenia w laboratoriach. Po przedostaniu się do układu tworzy połączenie z cysteiną, zaburzając procesy przekazywania bodźców i sygnałów. Z uwagi na powolny przebieg reakcji szkodliwe efekty mogą pojawić się nawet do kilku miesięcy od wchłonięcia śmiertelnej dawki (21). Do objawów zatrucia metylortęcią zalicza się: parestezję (drżenie kończyn), zaburzenia wzroku, słuchu (zanik), mowy, ataksję (problemy koordynacyjno-ruchowe), nadmierną wrażliwość skóry (uczucie mrowienia). Dzieci, narażone na ekspozycję alkilowych związków rtęci w czasie okresu płodowego, mogą urodzić się z niedorozwojem umysłowym i fizycznym lub upośledzeniem słuchu i wzroku. Efekty toksycznego wpływu związków dimetylortęci i MeHg są najczęściej nieodwracalne. Już dawka powyżej 0,07 mg Hg · kg masy ciała osoby dorosłej na dobę uważana jest za toksyczną (48).

Ze względu na to, że rtęć jest pierwiastkiem związanym z intensywnością antropresji na środowisko i ma duże zdolności do akumulacji w glebach, zwłaszcza jej wierzchniej warstwie, przeprowadzone badania miały na celu zbadanie zawartości oraz ocenę stopnia zanieczyszczenia rtęcią gleb poddanych zróżnicowanej antropresji na terenie województwa małopolskiego.

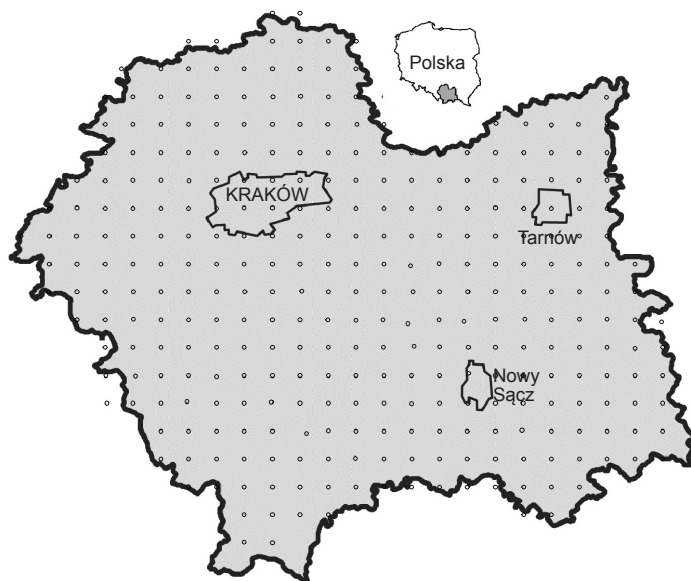
Material i metodyka

Charakterystyka terenu badań

Badania prowadzono na terenie województwa małopolskiego. Powierzchnia województwa wynosi 15 183 km², co stanowi 4,9% ogólnej powierzchni kraju. Obszar województwa jest zróżnicowany pod względem charakteru i zagospodarowania powierzchni. Zróżnicowanie przyrodnicze województwa małopolskiego, największe w skali kraju, jest determinowane pionową rozpiętością obszaru – od płaskich terenów Kotliny Sandomierskiej aż po wysokie szczyty Tatr. Znaczna część województwa leży powyżej 500 m n.p.m. Występuje tutaj 7 pięter klimatycznych oraz najwyższe w skali Polski sumy opadów atmosferycznych. Warunki przyrodnicze wpływają na zróżnicowanie zasobności gleb województwa małopolskiego. Pod względem zagospodarowania część zachodnia i środkowa województwa to tereny uprzemysłowione z aglomeracją krakowską, zaś północna, wschodnia i południowa to tereny o charakterze rolniczym z dwoma dużymi ośrodkami miejskimi – Tarnowem i Nowym Sączem (rys. 2). W strukturze użytkowania gruntów w województwie dominują użytki rolne i grunty leśne, które stanowią prawie 92% jego powierzchni. Obszary zabudowane i zurbanizowane, w tym: mieszkaniowe, przemysłowe i komunikacyjne, stanowią około 6% powierzchni Małopolski. W województwie przeważają gleby o średniej i niskiej przydatności rolniczej – klasy IV, V, VI, które stanowią łącznie ok. 67% powierzchni użytków rolnych. Gleby najwyższej jakości, znajdujące się w użytkowaniu rolniczym, do których zaliczymy zasobne w próchnicę gleby lessowe, pyłowe i gliniaste, zajmują około 33% powierzchni użytków rolnych, przy czym gleby klasy I i II to zaledwie ok. 7% powierzchni, a gleby klasy III – 26%. Najkorzystniejsze warunki glebowe do produkcji rolniczej znajdują się we wschodniej części województwa (Wyżyna Miechowska i częściowo Sandomierska), na Wyżynie Krakowskiej, w części Kotliny Oświęcimskiej oraz w północnej części Pogórza Karpackiego. Najbardziej narażone na degradację chemiczną związaną z zanieczyszczeniem gleb metalami ciężkimi (w tym rtęcią) i WWA są tereny północno-zachodniej Małopolski, powiaty: chrzanowski, oświęcimski, olkuski, krakowski ziemski, krakowski grodzki. Zanieczyszczenie gleb na tym obszarze jest związane z rozwojem zakładów przemysłowych, transportem, energetyką oraz spalaniem węgla w indywidualnych paleniskach. Czynnikiem wpływającym na zawartość metali ciężkich (w tym rtęci) w glebach omawianego terenu jest również sąsiedztwo, od strony zachodniej, Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego i związany z tym transport zanieczyszczeń przez atmosferę. Dodatkowo istotnym źródłem metali ciężkich w północno-zachodniej części obszaru jest prowadzona od kilkuset lat działalność górniczo-hutnicza związana z wydobyciem oraz przeróbką rud cynku i ołowiu (3, 4, 36).

Pobranie próbek glebowych

Próbki glebowe pobierano w latach 2011-2012. Na terenie województwa wyznaczono 320 miejsc poboru próbek glebowych, metodą regularnej siatki kwadratów o boku kwadratu równym 7,5 km, (rys. 2). Próbki do badań starano się pobierać w punktach przecięcia linii siatki, które lokalizowano przy użyciu odbiornika satelitarnego GPS (Garmin 62s, dokładność +/- 2m). Glebę pobierano z poziomu 0-10 cm przy użyciu próbnika do wierzchnich warstw gleby firmy Eijkelkamp, tworząc z kilkunastu próbek pierwotnych próbkę średnią. Sieć punktów badawczych zapewniła, że spośród pobranych próbek znajdowały się gleby w różny sposób użytkowane. Najwięcej próbek glebowych pobrano z użytków zielonych – 126 (39%), następnie użytków leśnych – 82 (26%), gruntów ornych – 66 (21%) i nieużytków – 46 (14%).



Rys. 2. Lokalizacja punktów pobrania próbek glebowych

Analizy laboratoryjne i obliczenia

W próbkach glebowych oznaczono podstawowe właściwości takie jak skład granulometryczny metodą Casagrande'a w modyfikacji Prószyńskiego, pH metodą potencjometryczną oraz węgiel organiczny metodą Tiurina. Zawartość rtęci w próbkach glebowych oznaczono analizatorem rtęci AMA 254. Każdą próbkę analizowano w dwóch powtórzeniach. Jeżeli wyniki analizy tych powtórzeń różniły się między sobą o więcej niż $\pm 5\%$ przeprowadzano kolejne dwie analizy tej próbki. Do analizy i prezentacji uzyskanych wyników wykorzystano arkusz kalkulacyjny Microsoft Excel 2007, pakiet Statistica 10 oraz program Surfer 10. Ocenił zawartości rtęci

w glebach oraz stopień ich zanieczyszczenia wykonano na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z 09.09. 2002 r. (43) w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi oraz wskaźnika wzbogacenia Ww :

$$Ww = m/mr,$$

gdzie:

m – zawartość rtęci w próbce,

mr – wartość tła geochemicznego rtęci (35).

Wyniki i ich omówienie

Zawartość rtęci w glebach

Przeciętna zawartość rtęci w glebach pobranych z terenu województwa małopolskiego wyrażona medianą wyniosła $0,068 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m}$ (tab. 2). Zawartość rtęci w powierzchniowej warstwie gleb zmieniała się w bardzo szerokim zakresie od $0,011$ do $0,973 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m}$. O dużym zróżnicowaniu zawartości rtęci w badanych glebach świadczy bardzo wysoka wartość współczynnika zmienności wynosząca 104%. Zawartość rtęci w glebach, w zależności od rodzaju użytku, przedstawiono w tabeli 2. Stwierdzono, że rodzaj użytkowania miał istotny wpływ na zawartość rtęci w badanych glebowych. Istotnie największą zawartość rtęci wykazano w glebach leśnych, a najmniejszą w glebach na gruntach ornych. Mediany zawartość rtęci w glebach różnie użytkowanych wyniosły w kolejności malejącej: $0,099 \text{ mg}$ (lasy), $0,068 \text{ mg}$ (użytki zielone), $0,059 \text{ mg}$ (nieużytki) oraz $0,044 \text{ mg}$ (grunty orne) na kilogram s.m. Największe zróżnicowanie w ilości rtęci w glebach wykazano na użytkach zielonych ($CV = 136\%$), a najmniejsze w glebach leśnych ($CV = 45\%$). Maksymalną zawartość rtęci oznaczono w próbce glebowej pobranej z użytku zielonego w powiecie proszowickim (północna Małopolska), a minimalną z gruntu ornego w powiecie miechowskim (północna Małopolska).

Tabela 2

Zawartość rtęci w glebach w zależności od rodzaju użytku

Rodzaj użytku	Średnia	SD	Minimum	Maksimum	Mediana	CV%
Hg - grunty orne	0,047 a ¹	0,024	0,011	0,134	0,044	51
Hg - użytki zielone	0,090 bc	0,122	0,013	0,973	0,068	136
Hg - lasy	0,107 c	0,048	0,026	0,277	0,099	45
Hg - nieużytki	0,062 ab	0,033	0,014	0,219	0,059	53
Hg n = 320	0,082	0,085	0,011	0,973	0,068	104
Ww^2	1,63	1,70	0,22	19,47	1,35	104

¹ grupy jednorodne wyznaczone testem t-Tukeya przy $\alpha \leq 0,05$; ² Ww – wskaźnik wzbogacenia

W badaniach *Pasiecznej* (36), podobnie jak w niniejszej pracy, wykazano, że sposób aktualnego użytkowania ma znaczny wpływ na zawartość rtęci w glebach. Według autorki w glebach lasów i gruntów ornych zawartość rtęci wynosiła $< 0,05 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$, natomiast w glebach użytków zielonych $0,05 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Są to wartości zbliżone do prezentowanych badań dotyczących zawartości rtęci na gruntach ornych i niższe od oznaczonych zawartości rtęci w glebach leśnych i na użytkach zielonych. Z kolei w badaniach *Pisarek, Głowackiego* (37) gleby leśne z rejonu Opolszczyzny charakteryzowały się zawartością rtęci na poziomie $0,088 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. W badaniach *Mazurka i Wieczorka* (29), wykazano, że gleby leśne charakteryzują się większą zawartością rtęci niż gleby nieleśne. Otrzymane wyniki potwierdzają powyższą zależność (tab. 2). W glebach nieużytków, ogródków działkowych, trawników i parków miejskich *Pasieczna* (36) stwierdziła średnią zawartość rtęci na poziomie $0,06 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$. W niejszych badaniach dla gleb nieużytków wykazano zbliżone zawartości rtęci. Ciekawe badania dotyczące zawartości rtęci w glebach z obszaru Małopolski przeprowadzili *Mazurek i Wieczorek* (29) oraz *Mazurek i in.* (27, 30). Badania te dotyczyły zawartości rtęci w glebach z terenów parków narodowych: Ojcowski Park Narodowy, Babiogórski Park Narodowy i Pieniński Park Narodowy, znajdujących się na terenie województwa. Gleby w parkach w warstwie powierzchniowej charakteryzowały się małą zawartością rtęci wynoszącą odpowiednio $0,13\text{-}0,24 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Ojcowski Park Narodowy), $0,08$ do $0,32 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Pieniński Park Narodowy) oraz $0,05$ do $0,79 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Babiogórski Park Narodowy). Warto dodać, w tym miejscu, że Ojcowski Park Narodowy znajduje się w bliskiej odległości od Krakowa, Pieniński w południowej części Małopolski, a Babiogórski w południowo-zachodniej części województwa. W prezentowanych badaniach zawartości rtęci w glebach z rejonów parków była na zbliżonym poziomie (rys. 3).

Przestrzenne rozmieszczenie rtęci w glebach Małopolski przedstawiono na rysunku 3. Największe zawartości rtęci stwierdzono w glebach północnej i północno zachodniej części województwa tj. w powiecie proszowickim oraz chrzanowskim, krakowskim, mniejsze w powiatach olkuskim i oświęcimskim. Znaczne zawartości metalu wykazano w glebach pobranych na południu województwa tj. w powiatach tatrzańskim, limanowskim oraz w powiecie gorlickim (południowy-wschód Małopolski). W środkowej części województwa największą zawartość rtęci odnotowano w glebach pobranych z powiatu bocheńskiego. Najmniejsze zawartości analizowanego metalu stwierdzono w północnej części województwa w glebach pobranych na terenie powiatu miechowskiego oraz północno-wschodniej na terenie powiatu dąbrowskiego.



Rys. 3. Przestrzenne rozmieszczenie rtęci w glebach Małopolski

Stopień zanieczyszczenia gleb rtęcią

Do oceny stopnia zanieczyszczenia badanych gleb rtęcią, konieczna jest znajomość tła geochemicznego. W pracy za tło geochemiczne rtęci przyjęto wartość $0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ wyznaczone przez Paśniczną (34, 35). W badaniach wykazano, że łącznie w 216 próbkach glebowych (68% wszystkich próbek) zawartość rtęci była większa niż podana wartość tła geochemicznego tego metalu. Największą ilość gleb, w których tło geochemiczne rtęci zostało przekroczone stwierdzono na użytkach zielonych (85 próbek), lasach (76 próbek), następnie na nieużytkach i gruntach ornych (odpowiednio 28 i 27 próbek). Obliczony wskaźnik wzbogacenia przyjmował wartość od 0,22 do 19,47 (tab. 2). Wskaźnik wzbogacenia gleb w rtęć dla 82% próbek glebowych przyjmował wartości mniejsze niż 2, co wskazuje, że zawartości w nich rtęci zbliżone są do tła geochemicznego. Największe wartości współczynników wzbogacenia gleb w rtęć stwierdzono w glebach leśnych ($W = 2,14$), następnie w glebach użytków zielonych ($W = 1,80$), nieużytkach ($W = 1,24$) oraz gruntach ornych ($W = 0,93$). W układzie przestrzennym, największe wartości współczynnika wzbogacenia gleb w rtęć wykazano w powiecie proszowickim (północna Małopolska), chrzanowskim, wadowickim (zachodnia Małopolska) oraz tatrzańskim i limanowskim (południowa Małopolska). Wyniki badań zawartości rtęci w glebach Małopolski odniesiono również do wartości stężeń dopuszczalnych tego pierwiastka wskazanych

w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standartów jakości gleby i jakości ziemi z dnia 9 września 2002 r. (43). Na podstawie wartości dopuszczalnych zawartości rtęci (0,5 mg grunty A - obszary chronione; 2 mg grunty B - obszary użytków rolniczych, lasów i zabudowy mieszkaniowej; 30 mg · kg⁻¹ grunty C - obszary przemysłowe) wykazano, że badane próbki glebowe (317 próbek) spełniały wymagania stawiane gruntom z grupy A. Przekroczenie dopuszczalnej zawartości rtęci w glebach (0,5 mg, grunty A) stwierdzono w trzech próbkach pobranych z użytków zielonych na terenie powiatów proszowickiego, krakowskiego ziemskiego i chrzanowskiego.

W północno-zachodniej części Małopolski (powiat olkuski, chrzanowski) głównym źródłem podwyższonej zawartości rtęci w glebach są wychodnie dolomitów kruszczośnych i związane z nimi złoża rud cynku i ołowiu oraz ich historyczna i obecna eksploatacja i przeróbka (kopalnia rud Zn-Pb Olkusz-Pomorzany), szczególnie hałdy odpadów. Zanieczyszczenie gleb rtęcią w tym rejonie powodują również olkuska Fabryka Naczyń Emaliowanych, Huta Szkła Walcowanego w Jaroszowcu i zakłady papieru w Kluczach (36). Według badań autorki zawartość rtęci w powierzchniowej warstwie gleb tego rejonu jest bardzo wysoka, osiągając wartości > 0,20 mg Hg · kg⁻¹ s.m., przy maksymalnej zawartości wynoszącej 3,80 mg Hg · kg⁻¹ s.m. (36). Natomiast w powiecie chrzanowskim wzbogacenie gleb w rtęć jest spowodowane przede wszystkim przez Zakłady Metalurgiczne i rafinerię w Trzebini. Z badań P a s i e c z n e j (36) wynika, że zawartość rtęci w glebach tego terenu wynosi > 0,40 mg Hg · kg⁻¹ s.m. W powiecie oświęcimskim główne źródło rtęci stanowi produkcja chloru w Zakładach Chemicznych Dwory. Jak podaje P a s i e c z n a (35), w tym rejonie zawartość rtęci w glebach dochodzi do 0,42 mg Hg · kg⁻¹ s.m. W okolicach Krakowa głównymi emitarami zanieczyszczeń są emisje z zakładów Arcelor-Mittal Poland S.A. Oddział w Krakowie (dawna Huta im. T Sendzimira), elektrowni Skawina w Skawinie i Siersza w Trzebini, elektrociepłowni w Krakowie-Łęgu oraz inne zakłady (chemiczne, farmaceutyczne, elektrochemiczne, maszynowe, poligraficzne) transport, paleniska indywidualne, wysypiska odpadów (35). W glebach Krakowa i okolic zawartość rtęci wynosi od 0,06 do 0,11 mg Hg · kg⁻¹ s.m. (35). Maksymalna zawartość rtęci w glebach odnotowana przez autorkę wyniosła 1,38 mg Hg · kg⁻¹ s.m. w okolicach byłych zakładów sodowych. Wyraźne widoczne zwiększenie zawartości rtęci w glebach w południowej Małopolsce (powiat tatrzański, nowotarski, limanowski) jest związane z naturalnie zwiększonym tłem geochemicznym oraz emisjami ze źródeł antropogenicznych. Do głównych źródeł zanieczyszczenia rtęcią należą emisje związane ze spalaniem paliw kopalnych (węгля) i przekroczeniem norm pyłu zwieszonego i spalin zawierających metale. Spalanie paliw kopalnych i tak zwana „niska emisja” oraz związane z tym osiadanie zanieczyszczeń pyłowych są głównymi źródłami rtęci w glebach powiatu proszowickiego (północna Małopolska) i gorlickiego (południowo-wschodnia Małopolska).

Właściwości fizyczno-chemiczne gleb i współczynnik korelacji

Według licznych badań istotną rolę w procesach transformacji, immobilizacji i mobilizacji rtęci w glebie odgrywają: zawartość węgla organicznego, odczyn, frakcja ilasta, potencjał oksydacyjno-redukcyjny, pojemność sorpcyjna oraz wilgotność (2, 3, 9, 22, 27, 30, 40). Zawartość frakcji piasku w badanych glebach wahała się od 0 do 95%, przy przeciętnej jego zawartości wyrażonej medianą 21% (tab. 3). Największą zawartość frakcji piasku wykazano w glebach pobranych na użytkach leśnych, następnie na użytkach zielonych i nieużytkach oraz gruntach ornych. Średnia zawartość frakcji pyłu w badanych próbkach glebowych wyniosła 34% (0-65%) (tab. 3). Na gruntach ornych i nieużytkach gleby zawierały średnio 36% pyłu, na użytkach zielonych 34% i użytkach leśnych 31%. Zawartość frakcji ilastej w badanych próbkach glebowych wahała się od 0 do 71%, przy średniej zawartości wynoszącej 39%. Spośród rodzajów użytkowania największą zawartość frakcji ilowej stwierdzono w glebach pobranych z użytków zielonych następnie gruntów ornych, nieużytków i lasów. Średnia wartość pH mierzona w zawiesinie 1 mol KCl · dm⁻³ wyniosła 4,97 przy medianie równej 4,81 (tab. 3), co świadczy o tym, że na terenie województwa małopolskiego występują głównie gleby kwaśne i bardzo kwaśne. Gleby bardzo kwaśne stanowiły 41% pobranych próbek a kwaśne 29%. Zawartość C – organicznego w glebach Małopolski mieściła się w przedziale od 0,1 do 32%, przy wartości mediany 4,49%. Największą zawartość C – org. stwierdzono w glebach pobranych na użytkach leśnych, a najmniejszą w glebach gruntów ornych.

Tabela 3

Podstawowe fizyczno-chemiczne właściwości gleb (n = 320)

Parametr		Średnia	SD ¹	Minimum	Maksimum	Mediana	CV%
Piasek	%	28	21	0	95	21	75
Pył		33	14	0	65	34	40
Il		38	13	0	71	39	36
pH	KCl	4,97	1,22	2,47	7,59	4,81	25
C org.	%	5,35	4,11	0,10	32,0	4,49	77

W tabeli 4 przedstawiono zawartość rtęci w analizowanych glebach w zależności od ich właściwości fizyczno-chemicznych. W środowisku kwaśnym rtęć cechuje się bardzo dużą mobilnością, zaś bardzo małą w środowisku obojętnym i alkalicznym (26, 35). W badaniach wykazano generalnie, że im gleba bardziej kwaśna tym charakteryzują się większą zawartością rtęci (tab. 4). Największą średnią zawartości rtęci stwierdzono w glebach bardzo kwaśnych (0,093 mg Hg · kg⁻¹), zaś najmniejszą w glebach o odczynie zasadowym (0,037 mg · kg⁻¹). W badaniach wykazano również istotnie ujemną korelację pomiędzy zawartością rtęci w glebach a wartości pH próbek glebowych pobranych na użytkach zielonych i w lasach (tab. 5). Warto w tym

miejszu dodać, że na użytkach leśnych oraz zielonych dominowały gleby o odczynie kwaśnym i bardzo kwaśnym, które stanowiły odpowiednio 89% i 77% próbek pobranych na tych użytkach.

Tabela 4

Przeciętna zawartość rtęci (mediana) w glebach w zależności od ich właściwości fizyczno-chemicznych

Wartość pH	Hg mg · kg ⁻¹	% frakcji < 0,02	Hg mg · kg ⁻¹	C- org. %	Hg mg · kg ⁻¹
< 4,5	0,093	< 10	0,052	<1 n	0,052
4,5-5,5	0,078	11-20	0,047	1-2	0,032
5,6-6,5	0,054	21-35	0,059	2-4	0,054
6,6-7,2	0,045	> 35	0,073	>4	0,107
> 7,2	0,037				

W badaniach wykazano, że gleby ciężkie charakteryzowały się większą zawartością rtęci niż gleby średnie i lekkie (tab. 4). Otrzymane wyniki potwierdzają powszechną opinię, że utwory ilaste oraz organiczne zawierają większe zawartości rtęci, która jest związana przez krzemiany warstwowe, siarczki, związki organiczne oraz tlenki i wodorotlenki żelaza (35, 36). Ponadto Q i n g i M u (39) szacują, że blisko 90% glebowej rtęci jest włączana w siatki krystaliczne minerałów. Analiza statystyczna wykazała istotnie dodatnią korelację pomiędzy zawartością rtęci a frakcją ilastą w glebach pobranych z gruntów orných i nieużytków (tab. 5). W wielu badaniach dowiedziono, że węgiel organiczny ma największy wpływ spośród parametrów fizyczno-chemicznych na zawartość rtęci w glebach (1, 26, 46). Z jednej strony substancje organiczne o charakterze kwasów humusowych powodują zwiększenie sorpcji rtęci w glebie, a z drugiej substancję o charakterze kwasów fulwowych powodują zwiększanie udziału form metylowych rtęci podlegających wyparowaniu z gleby. Ponadto, jak wykazują badania M a t i l a i n e n a i i n . (26) węgiel organiczny w glebach kwaśnych zwiększa, a w zasadowych zmniejsza ilość wiązanej rtęci. W prezentowanych badaniach w glebach o bardzo dużej zawartości węgla organicznego powyżej 4% wykazano największą zawartość rtęci (tab. 4). Najmniejszą zawartość rtęci wykazano w glebach o średniej zawartości węgla organicznego. Pomiedzy zawartością rtęci w glebie, a zawartością węgla organicznego wykazano dodatnią istotną zależność korelacyjną niezależnie od rodzaju użytkowania (tab. 5), co jest zgodne z badaniami innych autorów (1, 22, 37, 46).

W badaniach M a z u r k a i i n . (27, 30) oraz M a z u r k a i W i e c z o r k a (29) wykazano również zależności pomiędzy zawartością rtęci, a wartością pH (ujemną), oraz zawartością węgla organicznego oraz ilością części spławialnych w składzie granulometrycznym (dodatnią). Powyżsi autorzy wykazali również istotną zależność pomiędzy zawartością rtęci w glebach, a zawartością azotu oraz właściwościami sorpcyjnymi badanych gleb. O dużej roli substancji organicznych w wiązaniu rtęci w glebach donosi również P i s a r e k i G ł o w a c k i (37), B i e s t e r i i n . (5),

Boszkiewicz i in. (8). Autorzy uważają, że w poziomie organicznym i próchnicznym akumuluje się najwięcej rtęci. Z substancji organicznych, substancje humusowe ze względu na ich właściwości fizyko-chemiczne i zdolności ich frakcji do tworzenia stabilnych kompleksów metalo-organicznych, odgrywają najważniejszą rolę w procesie bioakumulacji rtęci w glebach. Biester i in. (5), Boszkiewicz i in. (8) wykazali, że wraz ze wzrostem stopnia humifikacji materii organicznej wzrasta udział rtęci w połączeniach metalo-organicznych. Dowiedziono również, że nagromadzenie rtęci w glebach zwiększa się z czasem, ponieważ procesy ługowania jej z kompleksów metalo-organicznych uwalniają tylko 10-20% zaabsorbowanej rtęci (20). W badaniach Pisarek i Głowacki (37) wykazano istotne zależności korelacyjne pomiędzy zawartością rtęci i stopniem humifikacji materii organicznej oraz ilością kwasów humusowych. W badaniach innych autorów podkreślana jest również tendencja zmniejszenia zawartości rtęci wraz z głębokością profili (27, 29, 47).

Tabela 5

Współczynnik korelacji pomiędzy zawartością Hg w glebie a wartością pH, uziarnieniem i zawartością C- organicznego

Parametr	pH	C org.	Frakcja piasku	Frakcja pyłu	Frakcja łu
Hg (n - 320)	-0,004	0,263***	0,030	-0,056	0,009
Hg – grunty orne	-0,166	0,501***	0,069	-0,356**	0,290*
Hg – użytki zielone	-0,194*	0,206*	0,053	-0,043	-0,038
Hg – lasy	-0,313**	0,499***	-0,180	0,119	0,169
Hg – nieużytki	-0,157	0,735***	-0,092	-0,107	0,307*

Istotne przy: *** $p \leq 0,001$, ** $p \leq 0,01$, * $p \leq 0,05$

Podsumowanie

Zawartość rtęci w powierzchniowej warstwie gleb Małopolski zmieniała się w bardzo szerokim zakresie od 0,011 do 0,973 mg · kg⁻¹ s.m. Na duże zróżnicowanie zawartości rtęci w badanych glebach mają wpływ zarówno czynniki naturalne jak i działalność człowieka. Według obecnych przepisów prawnych badane gleby nie były zanieczyszczone rtęcią. Jednak analiza zawartości i rozkładu rtęci w glebach województwa małopolskiego wskazała na wyraźne i powszechne wzbogacenie gleb w ten metal. Świadczy o tym fakt, że blisko 70% badanych gleb miała większą zawartość rtęci niż wynosi tło geochemiczne tego metalu. Źródłem rtęci w glebach Małopolski jest różnorodna działalność przemysłowa oraz spalanie węgla i związana z tym niska emisja. Na zawartość rtęci wpłynął również obecny stan użytkowania gleb oraz ich właściwości fizyczno-chemiczne. Największą zawartość rtęci wykazano w glebach leśnych, a najmniejszą w glebach gruntów ornich. Z właściwości fizyczno-chemicznych, węgiel organiczny w największym stopniu determinował zawartość

rtęci w badanych glebach, niezależnie od ich sposobu użytkowania. W badaniach stwierdzono również istotne zależności korelacyjne pomiędzy zawartością rtęci a wartością pH (gleby leśne i użytków zielonych) oraz frakcji ilowej (gleby gruntów ornych, nieużytków).

Literatura

1. Aijun Y., Changle Q., Shusen M., Reardon E.J.: Effects of humus on environmental activity of mineral-bound Hg. Influence on Hg volatility. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**: 446-454.
2. Aydinalp C., Marinova S.: Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, **12(5)**: 629-633.
3. Baran A., Czech T., Wieczorek J.: Chemical properties and toxicity of soils contaminated by mining activity. *Ecotoxicology*, 2014, **23(7)**: 1234-1244.
4. Baran A., Wieczorek J.: Ocena zagrożenia związanego z zawartością metali ciężkich w glebach na terenie powiatu Olkuskiego (woj. małopolskie). *Proceeding of Ecopole*, 2013, **7(1)**: 281-285.
5. Biester H., Bindler R., Martinez-Cortizas A., Engstrom D.R.: Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. *Environmental Science Technology*, 2007, **41**: 4851-4860.
6. Boeing D.W.: Ecological effects, transport and fate of mercury: a general review. *Chemosphere*, 2000, **40**: 1335-1351.
7. Boszke L., Kowalski A., Głosińska G., Szarek R., Siepak J.: Environmental factors affecting speciation of mercury in the bottom sediments; an overview. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2003, **12(1)**: 5-13.
8. Boszke L., Kowalski A., Rachlewicz W., Lorenc S., Siepak J.: Assessment of mercury mobility and bioavailability by fraction method in sediments from costal zone inundated by the 26 December 2004 tsunami in Thailand. *Environmental Geology*, 2006, **51**: 257-253.
9. Camps Arbestain M., Rodríguez-Lado L., Bao M., Macías F.: Assessment of mercury-polluted soils adjacent to an old mercury-fulminate production plant. *Applied and Environmental Soil Science*, 2009, ID 387419, 8 pages.
10. Ciećko Z., Rolka E., Opęchowska M., Grzybowski Ł.: Response of maize to soil contamination with mercury. *Oceanological and Hydrobiological Studies*, 2007, **36**: 117-126.
11. De Vos W., Tarvainen T. (eds.): *Geochemical atlas of Europe. Part 2. Geological survey of Finland*. Espoo, 2006.
12. Florencka N.: Dynamika czasowa zawartości rtęci w glebie i roślinie. *Połrocznik AGH*, 2004, **9(1)**: 93-99.
13. Gworek B., Rateńska J.: Migracja rtęci w układzie powietrze – gleba – roślina. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2009, **41**: 614-623.
14. Hławińska S. (red.): *Metale ciężkie w środowisku. Prace Instytutu Ekologii Terenów Przemysłowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 2008.
15. Hławińska S., Fudała J.: Główne kategorie źródeł emisji metali ciężkich do powietrza w Polsce, II. Emisja rtęci. *Ochrona powietrza i problemy odpadów*, 2007, **2(238)**: 53-63.
16. Jakubowski M., Trzcinka-Ochocka M., Raźniewska G.: *Monitoring biologiczny narażenia zawodowego i środowiskowego na metale. Metody oznaczania, interpretacja wyników*. Instytut Medycyny Pracy im. prof. dra med. Jerzego Nofera, Łódź, 2000.

17. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1999.
18. Kabata-Pendias A., Mukherjee A.: Trace elements from soil to human. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.
19. Kolojzy-Kaczmarczyk B., Mazurek J.: Badania rtęci w wybranych złożach ropy naftowej regionu karpackiego. *Polityka Energetyczna Państwa*, 2008, **11(1)**: 213-217.
20. Kolojzy-Kaczmarczyk B., Mazurek J.: Zanieczyszczenie gleb związkami rtęci w zasięgu oddziaływania konwencjonalnej elektrowni na paliwo węglowe. *Polska Energetyka*, 2007, **10(2)**: 593-601.
21. Klusk M.: Ocena zawartości rtęci w wodach opadowych na terenie Siedlec metodą izotachoforezy. Rtęć w środowisku. Identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka. I Ogólnopolska Konferencja Naukowa, 2007, 34-35.
22. Koncewicz-Baran M., Gondek K.: Zawartość rtęci w glebach użytkowanych rolniczo. *Episteme*, 2011, **12(1)**: 45-51.
23. Liao L., Selim H.M., DeLaune R.D.: Mercury adsorption-desorption and transport in soil. *Journal Environmental Quality*, 2009, **38(4)**: 1608-1616.
24. Lorenz U., Grudziński Z.: Zawartość rtęci jako potencjalny czynnik ograniczający wartość użytkową węgla kamiennego i brunatnego. *Górnictwo i Geoinżynieria*, 2007, **31(3/1)**: 335-350.
25. Mahan S.W.: Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2006.
26. Matilainen T., Verta M., Korhonen K., Uusi Rauva A., Niemi M.: Behavior of mercury in soil profiles impact of increased precipitation, acidity and fertilization on mercurymethylation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2001, **125**: 105-119.
27. Mazurek R., Szymajda K., Wieczorek J.: Mercury content in soils of Pieniny National Park. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2010a, **17(8)**: 973-979.
28. Mazurek R., Wieczorek J.: Mercury content in the black earths of the south part of the Nida Basin and the Cracow Gate. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2005, **12(3)**: 267-273.
29. Mazurek R., Wieczorek J.: Mercury concentrations in organic and humus horizons of soils in the Babiogórski National Park. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2007, **14(5-6)**: 497-503.
30. Mazurek R., Wieczorek J., Zadrożny P.: Mercury content in soils of Ojców National Park. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2010b, **17(4-5)**: 439-447.
31. Medyńska A., Kabala C., Wieczorek J., Mazurek R.: Zawartość rtęci w glebach leśnych w rejonie oddziaływania przemysłu miedziowego. Materiały konferencyjne. Rtęć w środowisku – identyfikacja zagrożeń dla środowiska, 2010, 151-157.
32. Moszczyński P.: Ofiary rtęci. Wydawnictwo i Drukarnia „Secesja”. Kraków, 1993.
33. Pacyna J.M., Pacyna E.G.: An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 2001, **9**: 269-298.
34. Pasieczna A.: Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2003.
35. Pasieczna A.: Rtęć w glebach obszarów zurbanizowanych. *Przegląd Geologiczny*, 2012, **60(1)**: 46-58.
36. Pasieczna A.: Zawartość rtęci w glebach oraz osadach rzecznych i strumieniowych w regionie śląsko-krakowskim. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 2014, **457**: 69-86.
37. Pisarek I., Głowacki M.: Zróżnicowanie zawartości rtęci w glebach leśnych Opolszczyzny. *Roczniki Gleboznawcze*, 2011, **62**: 128-135.

38. Protasowicki M., Ciereszko W., Perkowska A., Ciemniak A., Bochenek I., Brucka-Jastrzębska E.: Metale ciężkie i chlorowane węglowodory w niektórych gatunkach ryb i rzek Odry. *Ochrona środowiska*, 2007, **9**: 95-105
39. Q i n g C.L., M u S.S.: Preventing the soil Hg into terrestrial food chain. *Acta Science Circum*, 1995, **15**: 148-155.
40. Q i s h l a q i A., M o o r e F.: Statistical analysis of accumulation and sources of heavy metals occurrence in agricultural soils of Khoshk River Banks, Shiraz, Iran. *American-Eurasian Journal Agriculture and Environmental Science*, 2007, **2(5)**: 565-573.
41. R o g a l s k i L., W a r m i ń s k i K.: Emisja rtęci do atmosfery w krajach Unii Europejskiej w odniesieniu do parametrów demograficznych, obszarowych i gospodarczych. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów*, 2007, **41(3-4)**: 77-85.
42. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. *Dz. U. z 2010*, nr 137, poz. 924
43. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *Dz. U. z 2002* nr 165, poz. 1359,
44. S a l m i n e n R. (ed.): *Geochemical atlas of Europe. Part 1. Geological survey of Finland*, Espoo, 2005.
45. S e ń c z u k W.: *Toksykologia*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2002.
46. S e n e s i N., L o f f r e d o E.: Metal ion complexation by soil humic substances. In: *Chemical processes in soils*, M.A. Tabatabai & D.L. Sparks (eds). Book Series No. 8. Madison, WI: Soil Sci. Soc. Am. 2005, 8: 563-617.
47. S z o p k a A., K a r c z e w s k a A., K a b a ła C., J e z i e r s k i P., B o g a c z A.: Zawartość rtęci w poziomach gleb leśnych Karkonoskiego Parku Narodowego w rejonie Szklarskiej Poręby. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2010, **42**: 167-175.
48. S z p a d t R. (red.): *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami*. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska (Biblioteka Monitoringu Środowiska), Warszawa 1994.
49. S z y n k o w s k a M.I.: Kontrolowane stężenia rtęci w środowisku. <http://www.gbcpolska.pl>, 2010.
50. T i m b r e l l J.: *Paradoks trucizn. Substancję chemiczne przyjazne i wrogie*. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2008.

Adres do korespondencji:

dr inż. Agnieszka Baran
Uniwersytet Rolniczy im. Hugona Kollątaja w Krakowie
Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej
al. Mickiewicza 21
31-120 Kraków
tel. (12) 662 43 41
e-mail: Agnieszka.Baran@ur.krakow.pl

