

INSTYTUT UPRAWY NAWOŻENIA
I GLEBOZNAWSTWA
PAŃSTWOWY INSTYTUT
BADAWCZY



STUDIA
I
RAPORTY
IUNG-PIB

46(20)

PROGRAM WIELOLETNI

2011-2015

PULAWY 2015

WYBRANE ZAGADNIENIA
ZWIĄZANE Z OCHRONĄ GLEB
PRZED DEGRADACJĄ

WSPIERANIE DZIAŁAŃ
W ZAKRESIE KSZTAŁTOWANIA
ŚRODOWISKA ROLNICZEGO
I ZRÓWNOWAŻONEGO
ROZWOJU PRODUKCJI ROLNICZEJ
W POLSCE

INSTYTUT UPRAWY NAWOŻENIA I GLEBOZNAWSTWA
PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Dyrektor: *prof. dr hab. Wiesław Oleszek*

Redakcja naukowa: *dr Bożena Smreczak*
dr Grzegorz Siebielec

Autorzy:

dr Agnieszka Baran, mgr Joanna Bigos, mgr Sławomir Chwałek, mgr Radosław Czerniak,
dr Guillaume Debaene, PhD László Domboroczki, prof. dr hab. Antoni Faber,
mgr Jan Horák, dr Jan Jadczyzyn, dr Zuzanna Jarosz, mgr Maja Jaworska,
dr hab. Tomasz Kalicki, dr Agnieszka Klimkowicz-Pawlas, mgr Edyta Khusakiewicz,
dr Anna Kocoń, dr hab. Jolanta Korzeniowska, prof. nadzw.; dr Monika Kowalik,
mgr Piotr Koza, mgr Artur Łopatka, dr Jacek Niedźwiecki, dr Dorota Pikula,
dr Anna Pytlak, mgr Sylwia Siebielec, dr Grzegorz Siebielec, dr Bożena Smreczak,
dr hab. Ewa Stanisławska-Głubiak, prof. nadzw.; prof. dr hab. Zofia Stępniewska,
mgr Aleksandra Ukalska-Jaruga, dr Magdalena Urbaniak,
dr hab. Jerzy Wieczorek, dr Agnieszka Wolińska

Recenzenci:

dr Agnieszka Baran, prof. dr hab. Izabela Bojakowska, prof. dr hab. Sławomir Gonet, prof. zw.;
dr Tamara Jadczyzyn, dr hab. Jolanta Korzeniowska, prof. nadzw.;
dr hab. Mariusz Matyka, prof. nadzw.; prof. dr hab. Stefan Martyniuk,
dr Grzegorz Siebielec, dr Anna Stachyra

Opracowanie redakcyjne i techniczne: *mgr Ewa Decka-Cywińska*
mgr Katarzyna Mikulska
mgr Marzena Wydra-Ryś

ISBN 978-83-7562-198-3

Egzemplarz bezpłatny

Nakład 300 egz., B5, zam. 50/G/15
Dział Upowszechniania i Wydawnictw IUNG-PIB w Puławach
tel. (81) 47 86 720; fax (81) 47 86 721
e-mail: iung@pulawy.pl; <http://www.iung.pulawy.pl>

WYBRANE ZAGADNIENIA ZWIĄZANE Z OCHRONĄ GLEB
PRZED DEGRADACJĄ

SPIS TREŚCI

Wstęp	7
1. A. Faber, Z. Jarosz, A. Łopatka, G. Siebielec – Ocena zmian zawartości węgla organicznego w glebach na podstawie danych monitoringu chemizmu gleb ornych w Polsce	9
2. A. Łopatka – Związek pomiędzy zawartością glebowej materii organicznej na gruntach ornych a strukturą upraw i obsadą zwierząt ustalony w oparciu o dane monitoringu LUCAS	21
3. S. Siebielec, M. Urbaniak, G. Siebielec – Zanieczyszczenia i metody uzdatniania komunalnych osadów ściekowych.....	45
4. J. Bigos – Problematyka dotycząca zakażeń bakteriami z rodzaju <i>Salmonella</i> występujących w rolnictwie	65
5. G. Debaene, D. Pikula, J. Niedźwiecki, M. Kowalik – Spektroskopia bliskiej podczerwieni jako narzędzie przydatne w określaniu żyzności gleb	85
6. J. Jadczyshyn, P. Koza – Wdrażanie wybranych pakietów rolno-środowiskowych oraz zalesień na obszarach problemowych rolnictwa (OPR)	105
7. B. Smreczak, J. Jadczyshyn, A. Klimkowicz-Pawlas, A. Ukalska-Jaruga – Stan zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi oraz struktura użytkowania gruntów w rejonie Olkusza	125
8. A. Baran, J. Wieczorek, M. Jaworska – Zawartość rtęci w glebach województwa małopolskiego.....	143
9. S. Siebielec, G. Siebielec, B. Smreczak – Zanieczyszczenia osadów dennych rzek i zbiorników wodnych	163
10. E. Stanisławska-Głubiak, J. Korzeniowska, A. Kocoń – Reakcja wierzby i kukurydzy na obecność metali ciężkich w glebie z uwzględnieniem remediacji przy pomocy torfu	183
11. E. Kłusakiewicz, T. Kalicki, S. Chwałek, R. Czerniak, J. Horák, L. Domboroczki – Geochemistry of Zagyva's floodplain deposits near Apc (northern Hungary) – the preliminary results	199
12. A. Wolińska, Z. Stępniewska, A. Pytlak – Methanotrophic bacteria from coal mine rock – characteristics, functions and nutrients uptake	217

Wstęp

W ostatnich latach zauważalny jest wzrost świadomości społeczeństwa w zakresie roli gleb w prawidłowym funkcjonowaniu ekosystemów oraz potrzeby ich szczególnej ochrony. Co istotne, taką potrzebę dostrzegają również przedstawiciele różnych szczebli administracji. Działania wokół zagadnień glebowych, takie jak powołanie Europejskiego i Światowego Partnerstwa dla Gleb, skupiającego nie tylko środowiska naukowe, Międzynarodowy Rok Gleb, czy obchodzony 5 grudnia Dzień Gleby mają jeden ogólny cel – wychować społeczeństwo bardziej doceniające znaczenie gleb w zrównoważonym rozwoju oraz potrzebę ich ochrony.

W dotychczasowym, powszechnym rozumieniu rola gleb była ograniczona do funkcji produkcyjnej, ściśle związanej z rolnictwem. Funkcja ta, z uwagi na stałą konieczność zapewnienia bezpieczeństwa żywnościowego nadal nie traci znaczenia. Słabo dostrzegany był natomiast fakt, że ochrona gleb ma fundamentalne znaczenie dla prawidłowego funkcjonowania obszarów wiejskich i miejskich, kształtowania warunków życia człowieka, oraz utrzymania bezpieczeństwa środowiskowego. Bezpieczeństwo to jest uzależnione od funkcji retencyjnej gleby (np. magazynowanie wody, zapobieganie powodziom, ograniczanie suszy), filtracyjnej (np. unieszkodliwianie zanieczyszczeń) czy zapewnienia bioróżnorodności roślin i zwierząt.

Do podstawowych zagrożeń dla jakości gleb wymienionych przez Komisję Europejską w dokumencie *Strategia tematyczna w dziedzinie ochrony gleby* należą m.in.: ubytek glebowej materii organicznej oraz zanieczyszczenie. Zawartość substancji organicznej powszechnie uznawana jest za jeden z głównych wskaźników jakości gleby ze względu na kluczową rolę jaką spełnia próchnica glebowa w kształtowaniu właściwości fizycznych (np. struktura, właściwości wodne), chemicznych (wymiana jonowa, właściwości buforowe, detoksykacja środowiska) i biologicznych gleb (dostarczanie składników pokarmowych dla mikroorganizmów, stymulacja wzrostu i rozwoju roślin, bioróżnorodność). Zanieczyszczenie gleb jest czynnikiem ograniczającym produkcję wysokiej jakości produktów żywnościowych, powoduje ryzyko przechodzenia zanieczyszczeń do łańcucha żywieniowego oraz generuje koszty związane z oczyszczaniem gleby.

Niniejsze *Studia i Raporty IUNG-PIB* poruszają kluczowe problemy dotyczące zagrożeń dla prawidłowego funkcjonowania środowiska glebowego oraz jego ochrony. W zakresie glebowej materii organicznej są to zagadnienia monitoringu i szacowania poziomu oraz zmian zawartości próchnicy, wpływu rolnictwa na bilans materii organicznej w glebach oraz korzyści i ryzyka związanego z przyrodniczym stosowaniem egzogennej materii organicznej (osady ściekowe i denne). W zakresie zanieczyszczenia gleb niezwykle istotny jest monitoring poziomu zanieczyszczenia, ze szczególnym uwzględnieniem ryzyka związanego z oddziaływaniem zanieczyszczeń i ich biodostępnością.

W opracowaniu zwrócono szczególną uwagę na problemy zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi, rozwijania metod remediacji gleb oraz rozpoznania ryzyka związanego z obecnością różnych grup zanieczyszczeń nieorganicznych i organicznych, takich jak rtęć, dioksyny, chloroorganiczne pestycydy i inne m.in. w glebach, składowiskach odpadów, osadach ściekowych i dennych. Zagadnienia te były prezentowane w trakcie XII Sympozjum "*Trace elements in the environment*", które odbyło się w dniach 17-19 listopada 2014 roku w IUNG-PIB w Puławach w ramach zadania 1.2 programu wieloletniego IUNG-PIB.

Kierownik zadania 1.2

dr inż. Bożena Smreczak

Kierownik zadania 1.5

dr inż. Grzegorz Siebielec

Antoni Faber, Zuzanna Jarosz, Artur Łopatka, Grzegorz Siebielec

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

**OCENA ZMIAN ZAWARTOŚCI WĘGLA ORGANICZNEGO W GLEBACH
NA PODSTAWIE DANYCH MONITORINGU CHEMIZMU
GLEB ORNYCH W POLSCE***

Słowa kluczowe: węgiel organiczny, gleby, monitoring

Wstęp

Zawartość węgla organicznego (C_{org}) w glebach użytków rolnych uważana jest za istotny wskaźnik kultury rolnej gleb. Sam zaś C_{org} , zawarty w glebowej materii organicznej (SOM), traktowany był i jest, jako czynnik wpływający na chemiczne, fizyczne i biologiczne właściwości gleb, a przez to pośrednio na ich produktywność.

W glebach gruntów ornych w Polsce (9), a także w wielu krajach europejskich (5) notuje się tendencję spadku zawartości C_{org} . Nazbyt często jednak istnieją wątpliwości, co do wielkości podawanych w publikacjach średnich spadków zawartości C_{org} w glebach krajów UE. Owe wątpliwości wynikać mogą głównie z niewystarczającej liczby punktów monitoringowych, z różnych, w różnych krajach, metodyk monitorowania zawartości C_{org} w glebach oraz różnych metod opracowywania wyników. Jedno pozostaje jednak poza wszelką wątpliwością – nadmierne straty węgla organicznego z gleb są przejawem ich degradacji.

Na potrzebę dbałości o zasoby C_{org} w glebach zwrócono uwagę w projekcie Dyrektywy Glebowej UE (2), która w życie nie weszła, nie ze względów na błahość merytoryczną tego i innych objętych nią zagadnień ochrony gleb, lecz ze względu na koszty, które mogłyby być trudne do uniesienia nawet przez bogate kraje UE. Ostatnio jednak sprawa zawartości C_{org} w glebach nabiera nowego znaczenia w związku z decyzją Parlamentu Europejskiego i Rady UE w sprawie zasad rozliczania emisji i pochłaniania gazów cieplarnianych w rolnictwie i leśnictwie (4) oraz projektem nowych ram polityki klimatyczno-energetycznej (3). Oba dokumenty w konsekwencji mające prowadzić, nie wdając się w szczegóły, do obligatoryjnego w rolnictwie i leśnictwie ograniczenia emisji gazów cieplarnianych oraz/lub zwiększe-

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 1.5 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

nia pochłaniania C w perspektywie po 2020 r. Wiadomym przy tym jest, że relatywnie efektywniejszym, technicznie i ekonomicznie, może być w rolnictwie zwiększenie pochłaniania C (głównie CO₂) poprzez zwiększenie sekwestracji C w glebach, niż ograniczanie emisji CH₄ czy N₂O (8). W ten sposób zawartości C w glebach i jego sekwestracja nabierają istotnego znaczenia w mitygacji zmian klimatu, stając się na nowo przedmiotem szczególnego zainteresowania specjalistów oraz decydentów. W sytuacji już obowiązujących i mających nastąpić regulacji prawnych rodzą się więc pytania: jakim monitoringiem węgla organicznego w glebach już obecnie dysponujemy w Polsce, a jakim winniśmy dysponować, aby możliwym było sprostanie przez rolnictwo nowym wymaganiom określonych w tych regulacjach prawnych? Celem niniejszego opracowania jest więc próba znalezienia odpowiedzi na te pytania. Próba ta, ze względu na dostępność danych, ograniczona została do zawartości węgla organicznego w glebach gruntów ornych.

Metodyka

W analizach wykorzystano wyniki oznaczeń zawartości węgla organicznego w warstwie ornej gleb, pochodzące z monitoringu chemizmu gleb ornych w Polsce (7), który jest częścią składową Państwowego Monitoringu Środowiska, w zakresie jakości gleb i ziemi. Obowiązek prowadzenia tych i innych badań monitoringowych wynika z zapisów krajowych aktów prawnych, m.in. ustawy Prawo Ochrony Środowiska (Dz.U., 2008 r., 25 poz. 150 z późniejszymi zmianami). Monitoring realizowany jest od 1995 r. w 5-letnich odstępach czasowych (turach). Próbkę gleb w czterech turach monitoringu (1995, 2000, 2005 i 2010) pobierane były z 216 stałych punktów, które zlokalizowane zostały na gruntach ornych charakterystycznych dla pokrywy glebowej kraju. W próbkach z tur monitoringu oznaczano, między innymi, zawartości węgla organicznego metodą spalania na mokro (zmodyfikowana metoda Tiurina). Monitoring prowadzony jest przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy w Puławach na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska, który finansuje badania ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Wyniki oznaczeń węgla organicznego poddano analizom statystycznym, których celem było: porównanie regresji liniowych zawartości C_{org} w turach monitoringu (2000, 2005 i 2010) w porównaniu do roku wyjściowego (1995), analiza przyrostów i spadków zawartości węgla organicznego w turach monitoringu, analiza wariancji (Robust Analysis of Variance), analiza ryzyka związanego z przyjęciem zawartości C_{org} dla rozkładów statystycznych oraz rozkładów symulowanych metodą Monte Carlo oraz analiza niepewności oznaczeń C_{org}. Wszystkie wymienione analizy wykonywano dla całego zbioru oznaczeń C_{org} z 216 punktów monitoringu po jego oczyszczeniu z oznaczeń nadmiernie odających. W analizach wykorzystywano pakiety statystyczne Statgraphics, Palisade @Risk, ROBSTAT oraz metodę szacowania

niepewności oznaczeń dla 95% przedziału ufności według rozkładu t-Studenta. Dodatkowo oszacowano na podstawie oznaczeń zawartości C_{org} w glebach w 1995 r.: minimalne wykrywalne zmiany zawartości C_{org} w monitorowanych glebach, liczbę punktów monitoringu niezbędną do wykrycia zmian zawartości C_{org} o 5, 2,5 i 1%, wartości średnie C_{org} z monitoringu oraz minimalny odstęp czasu pobierania próbek w monitoringu niezbędny dla wykrycia stwierdzonego tempa zmian zawartości C_{org} w turach monitoringu. Szacunki wykonano z uwzględnieniem założeń i metodyki zaczerpniętej z literatury (5). Uzyskane oszacowania porównano z analogicznymi oszacowaniami dla liczniejszej próby oznaczeń ($n = 764$) zawartości C_{org} w warstwie ornej gruntów w Polsce. Dane zaczerpnięte zostały z bazy danych dla krajów UE, która utworzona została w projekcie LUCAS (<http://eusoils.jrc.ec.europa.eu/projects/Lucas/Data.html> - referencja). C_{org} w tych próbach oznaczano metodą spalania na sucho, z różnicy pomiędzy węglem całkowitym i węglem nieorganicznym (referencja: ISO 10694: 195 - referencja).

Wyniki i dyskusja

Oznaczenia zawartości C_{org} w każdym systemie monitoringu obciążone są zawsze pewnymi błędami, mimo wszelkich starań o należyłą staranność metodyczną i analityczną. Dlatego przed każdą analizą statystyczną wyników monitoringu warto i należy zbiór danych oczyścić z wyników nadmiernie odstających. Czyniono to dwuetapowo. W etapie pierwszym, po policzeniu wiązki porównywanych regresji liniowych, wyłączano ze zbioru rekordy danych nadmiernie wpływające na regresje (zbyt wielkie reszty z regresji lub nadmierny wpływ na regresje). W ten sposób wyłączono do oddzielnego opracowania 26 punktów z ogólnej liczby 216 punktów w monitoringu (12% danych). Zawartości C_{org} w owych punktach zbyt mocno odbiegały od zawartości w pozostałych 190 punktach monitoringu. W drugim etapie oczyszczania zbioru zbadano rozkłady statystyczne danych dla każdej tury oznaczeń C_{org} w monitoringu i na ich podstawie przeprowadzono symulacje rozkładów metodą Monte Carlo dla 10 000 interakcji losowych. Zgodnie z dość powszechnie przyjętą konwencją uznano, że oznaczenia C_{org} mniejsze od wartości granicznych 5% lub większe od 95% z każdego rozkładu symulowanego są obciążone zbyt wysokim ryzykiem, aby mogły być uwzględnione w dalszych analizach. Aby jednak liczebności zbioru, i tak niezbyt liczny, nie pomniejszać – wartości oznaczeń C_{org} mniejsze lub większe od podanych wartości granicznych rozkładu zastąpiono oszacowanymi wartościami granicznymi w każdej turze monitoringu. W ten sposób uzyskano oczyszczony i gotowy do dalszych analiz zbiór zawartości C_{org} (tab. 1).

Tabela 1

Statystyki zawartości węgla organicznego w warstwie ornej gleb ornych w Polsce
(g C kg⁻¹, liczba próbek w każdej turze: 190)

Statystyki	Rok (rok monitoringu)			
	1995 (0)	2000 (5)	2005 (10)	2010 (15)
Średnia	10,08	10,11	9,55	10,05
Mediana	9,80	9,70	9,40	9,60
Wariancja	5,95	5,82	5,06	7,13
Odchylenie standardowe	2,44	2,41	2,25	2,67
Współczynnik zmienności	24,2	23,9	23,6	26,6
Błąd standardowy	0,177	0,175	0,163	0,194
Bezwzględne odchylenie medianowe (MAD)	1,60	1,65	1,60	1,80
Minimum	6,18	6,41	5,99	6,23
Maksimum	14,84	15,24	14,19	15,88
Zakres	8,66	8,83	8,20	9,65
Standaryzowana skośność	1,76	2,65	2,53	3,47
Standaryzowana kurtოza	-2,05	-1,58	-1,46	-1,52

Źródło: opracowanie własne

Z przedstawionych danych wynika, że zawartości C_{org} wraz z kolejnymi turami monitoringu w coraz większym stopniu odchylają się od statystycznych rozkładów normalnych. W tej sytuacji najlepszą miarą tendencji centralnej zawartości C_{org} w latach monitoringu jest mediana, zaś miarą zmienności bezwzględne odchylenie medianowe (MAD). Pewien wyjątek stanowić mogą dane z 1995 r., ponieważ, jak stwierdzono, nie można odrzucić hipotezy, że mają one rozkład normalny. Test Mood'a dla median C_{org} w turach monitoringu wykazał, iż z 95% ufnością można przyjąć, że nie różnią się one istotnie. Innymi słowy w okresie piętnastolecia „przeciętna” zawartość C_{org} w warstwie ornej gruntów ornych w Polsce nie zmieniła się. Nie oznacza to, że zmiany takie nie zachodziły w glebach poszczególnych punktów monitoringu.

Polski monitoring uwzględnia stosunkowo mało punktów (jest ze względu na koszty rozwiązaniem oszczędnym). Powstaje więc pytanie: czy podane w tabeli mediany zawartości C_{org} w turach monitoringu mogły być inne przy większej ilości punktów monitoringowych? Odpowiedzi na to pytanie dostarczyły symulacje wykonane metodą Monte Carlo. Mediany C_{org} w turach monitoringu i symulacjach wynosiłyby odpowiednio (g C kg⁻¹): 1995: 9,80 i 9,83; 2000: 9,70 i 9,70; 2005: 9,40 i 9,24 oraz 2010: 9,60 i 9,49. Zakładając więc losowość zmian, zawartości C_{org} w 3 i 4 turze monitoringu powinny być niższe od stwierdzonych przez monitoring odpowiednio o: 0,16 i 0,11 g C kg⁻¹. Nasuwa to kolejne pytanie: czy monitoring takie zmiany może wykryć?

Porównanie uzyskanych regresji liniowych wykazało, że zawartości C_{org} w 5, 10 i 15 roku monitoringu, w stosunku do roku wyjściowego 1995, można opisać równaniami:

$$C_{\text{org}}(1995) = 0,529 + 0,945 \cdot C_{\text{org}}(2000)$$

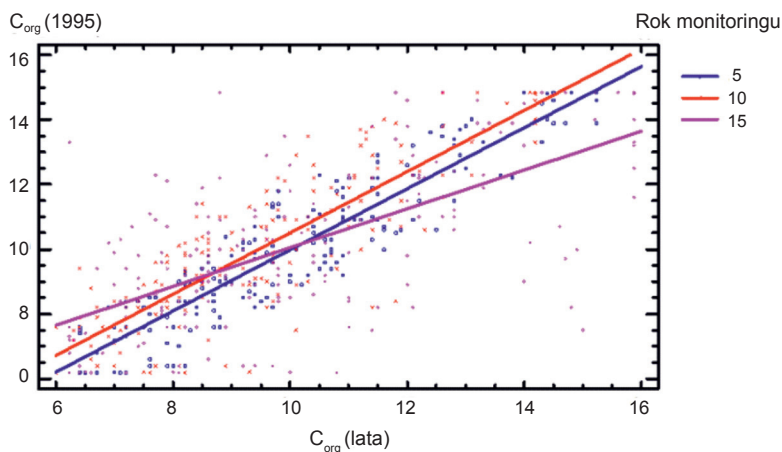
$$C_{\text{org}}(1995) = 1,040 + 0,946 \cdot C_{\text{org}}(2005)$$

$$C_{\text{org}}(1995) = 4,059 + 0,598 \cdot C_{\text{org}}(2010)$$

gdzie:

C_{org} – zawartość węgla organicznego w latach monitoringu w $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Model wyjaśnia 68,5% zmienności. Bliższa analiza modelu wykazała, że pierwsze dwie regresje (2000 i 2005) są przesunięte względem siebie o wartość wyrazu wolnego (rys. 1). Przesunięcie to nie jest statystycznie istotne, co oznacza, że zawartości C_{org} w 5 i 10 roku monitoringu mogłyby być opisane wspólną regresją. W konsekwencji można uznać, że zawartości C_{org} istotnie statystycznie różniły się dopiero w 15 roku monitoringu.



Rys. 1. Porównywane regresje liniowe ($C_{\text{org}} - \text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Źródło: opracowanie własne

W nachyleniu regresji C_{org} w 5 i 15 roku monitoringu znamienym jest to, że w glebach o niskiej zawartości węgla organicznego zawartość tego pierwiastka w 15 roku monitoringu wzrosła w porównaniu do 5 i 10 roku monitoringu. Wartości te miały do zera przy zawartości C_{org} ok. $10,3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, po czym zawartość C_{org} zaczęła maleć w glebach o większej zawartości C_{org} . Wynik ten potwierdza co do zasady podobną zależność, którą opisali wcześniej St u c z y ń s k i i i n . (9) analizując historyczne zawartości C_{org} w profilach wzorcowych gleb. Wyniki opisane przez cytowanych autorów próbowano różnie interpretować, np. efektem rozcieńczenia C_{org} wskutek pogłębiania głębokości orki z biegiem lat. W omawianym przypadku trudno zakładać, że w okresie lat 1995-2010 nastąpiły znaczące zmiany w głębokości orki. Wyjaśnienie przyczyn tej zależności, w sposób niewątpliwie istniejącej – jak wykazały analizy dwóch niezależnych serii danych, wymaga głębszych badań.

Zakresy różnic zawartości C_{org} w stosunku do roku 1995, traktowanego jako rok „zerowy” monitoringu, rosły w kolejnych turach monitoringu (tab. 2). Rozkłady statystyczne różnic odbiegały od rozkładów normalnych. Podobnie jak w przypadku zawartości C_{org} statystykami dobrze opisującymi różnice i ich zmienność są mediana oraz bezwzględne odchylenie medianowe (MAD). Testowanie median różnic zawartości C_{org} wykazało, że nie różnią się one istotnie od „zera” dla tury drugiej monitoringu (1995-2000) oraz czwartej (1995-2010). Jedynie w turze trzeciej (1995-2005) mediana różniła się od „zera”, co równoznaczne było z przyrostami zawartości węgla organicznego w tej turze monitoringowej. Mediany wykazały więc, że generalnie gleby objęte monitoringiem nie tracą C_{org} , jakkolwiek zmienność różnic w porównywanych turach monitoringu była dość duża i wynosiła odpowiednio: $0 \pm 0,70$; $0,6 \pm 0,70$; $0,1 \pm 1,13$ (mediana $\pm$ MAD).

Tabela 2

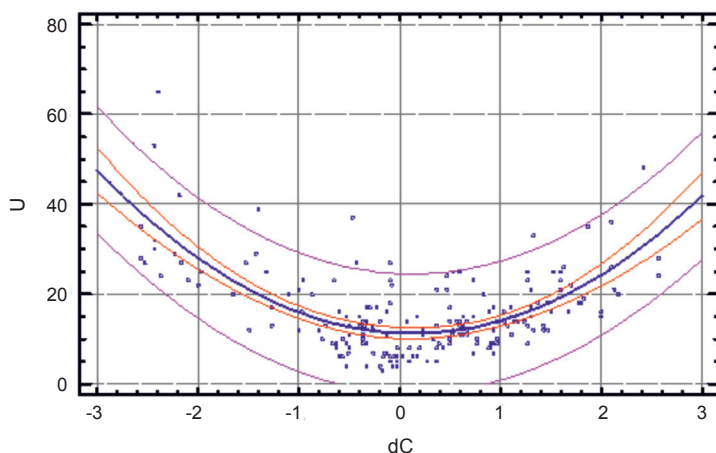
Statystyki różnic zawartości węgla organicznego w warstwie ornej gleb ornych w Polsce
(g C·kg⁻¹, liczba próbek w każdej turze: 190)

Statystyki	Tura monitoringu		
	1995-2000	1995-2005	1995-2010
Średnia	-0,0271	0,5271	0,0283
Mediana	0,000	0,600	0,100
Wariancja	0,776	1,433	4,542
Odchylenie standardowe	0,881	1,197	2,131
Współczynnik zmienności	-3256%	227%	7541%
Błąd standardowy	0,0639	0,0868	0,1546
Bezwzględne odchylenie medianowe (MAD)	0,700	0,700	1,130
Minimum	-1,9	-3,4	-7,5
Maksimum	2,0	3,2	7,1
Zakres	3,90	6,60	14,57
Standaryzowana skośność	-0,22	-3,11	-1,85
Standaryzowana kurtosis	-2,45	1,99	3,75

Źródło: opracowanie własne

Jeśli przedstawione wyniki monitoringu miałyby być wykorzystywane jako miary strat C_{org} wyrażonych wartościami ze znakiem ujemnym lub sekwestracji wyrażonej wartościami ze znakiem dodatnim, niezbędnym byłoby określenie jakie są niepewności oznaczeń tego pierwiastka. Wiadomym jest, że na wartość tej niepewności składają się niepewności związane z pobieraniem próbek gleb, analitycznym oznaczaniem C_{org} oraz pedogenezą i użytkowaniem gleb. Oddzielne oszacowanie tych niepewności dla posiadanych danych nie było możliwe. Przybliżone ich oszacowanie polegało na obliczeniu niepewności oznaczeń zawartości C_{org} w punktach monitoringowych, a następnie określeniu zależności pomiędzy tymi niepewnościami, a średnimi różnicami

zawartości C_{org} w tych punktach. Oszacowana zależność miała postać wielomianu drugiego stopnia, była istotna statystycznie i wyjaśniała 48,3% zmienności różnic zawartości C_{org} (rys. 2).



Rys. 2. Zależność pomiędzy niepewnościami oznaczeń C_{org} w monitoringu (U , %) a średnimi różnicami zawartości C_{org} ($g \cdot kg^{-1}$) w trzech turach monitoringu (15-leciu)

Źródło: opracowanie własne

Jak wynika z przedstawionej zależności, wraz ze zwiększaniem się różnic zawartości C_{org} rośnie niepewność oznaczeń. Przy różnicach zawartości C_{org} w latach monitoringu równych „zero”, oszacowana niepewność zawierałaby się w zakresie 0-25% dla 95% przedziału predykcji nowych wartości lub w zakresie 10-13% dla 95% przedziału ufności wartości średniej z wielu oznaczeń różnic C_{org} (tab. 3). Wartości te można przypisać niepewnościom związanym z pobieraniem próbek oraz procedurami analitycznymi. Różnice pomiędzy niepewnościami przy zerowych zmianach zawartości C_{org} i zmianach większych można przypisać historii rolniczego użytkowania gleb. Jeśli oszacowane wartości porównać z oszacowaną wartością niepewności emisji CO_2 z użytków rolnych, wynoszącą według KOBiZE 20,6% (1), to monitoring gwarantowałby uzyskanie takich niepewności, w zakresie zmian zawartości C_{org} $0 \pm 1 g C kg^{-1}$ (ok. $0 \pm 4,3 t C ha^{-1}$) (tab. 3). Problem jednakże w tym, że jak wynika z literatury minimalna wykrywalna różnica zawartości C_{org} dla punktu monitoringowego (pola) przy pobraniu 100 próbek, waha się w zakresie $0,12-0,31 g \cdot kg^{-1}$ ($0,5-1,3 t C ha^{-1}$) (6). Zagadnienie minimalnej wykrywalności C_{org} jest dla szacunków emisji tak ważne, że poddane zostało dalszym, głębszym analizom dla całego monitoringu. Zmierzały one do określenia: minimalnej wykrywalnej zmiany zawartości C_{org} w monitoringu, niezbędnej liczby punktów monitoringu oraz minimalnego okresu czasu wymaganego dla wykrycia określonego tempa zmian zawartości C_{org} .

Tabela 3

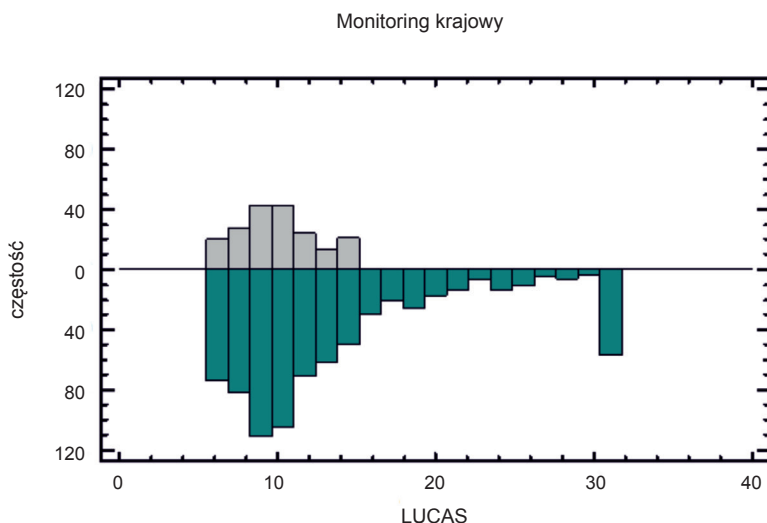
Szacunki zmian zawartości węgla organicznego ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) w turach monitoringu
oraz wielkości niepewności oznaczeń C_{org} (%)

Zmiany C	Niepewności	95% przedział predykcji		95% przedział ufności średniej	
-3	48	33	62	43	53
-2,5	37	23	51	33	40
-2	28	15	41	26	31
-1,5	21	8	34	19	23
-1	16	3	29	15	17
-0,5	13	0	26	11	14
-0,3	12	0	25	11	13
-0,1	11	0	25	10	13
0	11	0	25	10	13
0,1	11	0	24	10	12
0,3	11	0	25	10	13
0,5	12	0	25	11	13
1	14	1	27	13	15
1,5	18	5	32	17	20
2	24	11	38	22	27
2,5	32	18	46	29	36
3	42	28	56	37	47

Źródło: opracowanie własne

Biorąc za podstawę wyniki monitoringu z 1995 roku, minimalna wykrywalna zmiana zawartości C_{org} , oszacowana zgodnie z wcześniej przywołaną metodyką (5), wynosiła $0,41 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ (ok. $1,75 \text{ t C ha}^{-1}$). Jest to wartość co do wielkości zbliżona do tych jakie oszacowano dla najlepszych monitoringów w Europie (5). Niestety, wartość ta jest zbyt duża, aby skutecznie wykrywać mniejsze zmiany zawartości C_{org} szacowane średnio dla gruntów ornych w Polsce. Według KOBiZE szacunkowe straty węgla organicznego z gruntów ornych wynosiły w Polsce średnio $0,0638 \text{ t C ha}^{-1}$ w 2011 r. (1). Była to więc zmiana zawartości C_{org} leżąca poza limitem detekcji monitoringu. Hipotetycznie można zakładać, co zostanie sprawdzone, że minimalna wykrywalna zmiana C_{org} w monitoringu mogłaby się zmniejszyć (większa precyzja monitoringu) wskutek zwiększenia liczby punktów monitoringu. Jednakże koszty prowadzenia monitoringu byłyby wtedy większe. Zachodzi więc pytanie, jakie wielkości zmian zawartości C_{org} należałoby monitorować. W brytyjskim monitoringu, należącym do bodaj najlepszych obecnie w Europie, dostosowano liczbę punktów monitoringu do wykrywania zmian na poziomie 5% średniej wartości zawartości węgla organicznego w glebach kraju (5). Jednakże dla lepszej pogładowości wyników szacunki przeprowadza się niekiedy dla 5, 2,5 i 1% średniej wartości zawartości C w glebach kraju (5). Do wykrywania podanych różnic zawartości C_{org} potrzebowalibyśmy

odpowiednio 126, 505 i 3142 punktów monitoringowych zlokalizowanych na gruntach ornych w Polsce oraz analiz wykonywanych z odstępem czasowym 11 lat (tab. 4). Według danych literaturowych oszacowana liczba punktów dla analogicznych procentowych odchyleń od średniej zawartości C_{org} wynosiłaby w Polsce odpowiednio: 1580, 6320 i 39502 punktów monitoringowych z analizami w odstępem czasowym tur monitoringu co 10 lat oraz minimalną wykrywalnością C_{org} wynoszącą $0,4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, gdyby monitoring obejmował grunty orne, użytki zielone, lasy oraz gleby organiczne (5). Różnica pomiędzy przedstawionymi szacunkami wynika z różnic w zmienności zawartości węgla organicznego we wziętych pod uwagę danych. Cytowane wyniki literaturowe nie mogą stanowić miarodajnych danych porównawczych dla monitoringu krajowego, który obejmuje jedynie grunty orne. Dlatego, jako niezależną serię porównawczą wykorzystano oznaczenia zawartości węgla organicznego w glebach wykonane w projekcie LUCAS dla wszystkich krajów UE. W przeprowadzonych analizach statystycznych wykorzystano serię oznaczeń C_{org} w warstwie ornej gleb w Polsce, którą oczyszczono z wartości odstających. Mediana zawartości C_{org} wynosiła dla tej serii danych $11,3 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ i była dla przedziału ufności 95% istotnie różna od mediany z monitoringu krajowego, która wynosiła $9,8 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Serie danych z monitoringu krajowego oraz LUCAS istotnie różniły się również rozkładem danych (rys. 3). Monitoring LUCAS w większym stopniu uwzględniał gleb zasobniejsze w węgiel organiczny.



Rys. 3. Rozkłady statystyczne zawartości C_{org} ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$) w monitoringu chemizmu gleb ornych w Polsce (1995 r.) oraz serii danych z projektu LUCAS

Źródło: opracowanie własne

Minimalna wykrywana zawartość C_{org} dla serii danych z projektu LUCAS była wyższa w porównaniu z monitoringiem krajowym i wynosiła $0,46 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Niezbędne ilość punktów monitoringu dla wykrycia 5, 2,5 i 1% średniej wartości C_{org} w kraju wynosiły odpowiednio 416, 1667 i 10418, zaś minimalny okres wykrycia zmian zawartości C_{org} wynosił 12 lat. Tak więc, zwiększenie liczby punktów monitorowania zmian zawartości C_{org} w gruntach ornych w Polsce może zwiększyć reprezentatywność monitoringu, ale raczej nie przyczyni się do obniżenia minimalnej wykrywalności zmian zawartości C_{org} (tab. 4).

Tabela 4

Charakterystyki porównywanych monitoringów zawartości węgla organicznego w gruntach ornych

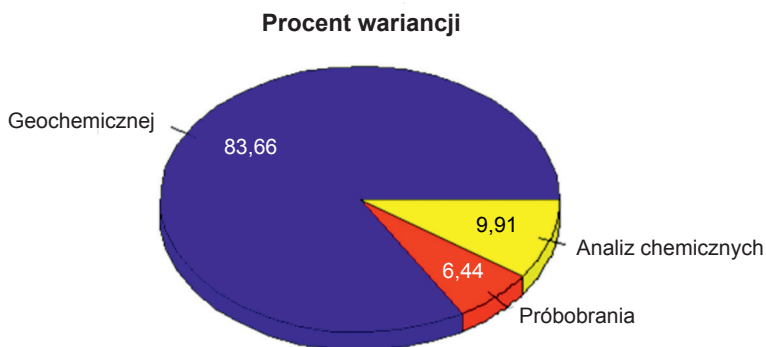
Wyszczególnienie	Jednostka	Monitoring	
		krajowy	LUCAS
Liczba punktów monitoringu	-	190	764
Średnia zawartość C w warstwie ornej	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	10,1	12,5
Mediana zawartości C w warstwie ornej	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	9,8	11,3
Minimalna wykrywalna zawartość C	$\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$	0,41	0,46
Liczba punktów niezbędnych do wykrycia zmiany zawartości C w procentach średniej zawartości dla kraju	5,0%	126	416
	2,5%	505	1667
	1,0%	3142	10418
Minimalny czas niezbędny do wykrycia zmiany	lata	11	12

Źródło: opracowanie własne

Przeprowadzone analizy potwierdzają wnioski wynikające z analiz monitoringów zawartości C_{org} w glebach UE (5), które wskazują, że ich wyniki będą nieprzydatne w inwentaryzacjach krajowych emisji gazów cieplarnianych. Czy istnieje jakakolwiek szansa, że poprawa procedur monitoringu mogłaby wyżej podaną konstatację zmienić? Aby odpowiedzieć na to pytanie przeprowadzono analizę wariancji (Robust Analisys of Variance; R_ANOVA). W analizie tej przyjęto, że tury monitoringu 1995 i 2000 oraz 2005 i 2015 są powtórzeniami analiz chemicznych. Jest to, jak się wydaje, dopuszczalne uproszczenie wynikające z wcześniej przeprowadzonych analiz regresji. R_ANOVA rozdzieliła całą wariancję na kategorie: wariancja geochemiczna (pedogeneza i użytkowanie gleb), wariancja pobrania próbek, wariancja analiz chemicznych (rys. 4).

Udziały tych kategorii wariancji wynosiły odpowiednio: 83,7%, 6,4% oraz 9,9%. Z wyników tych możnaby wnosić, że w polskim monitoringu mamy dostatecznie dobrą lokalizację pobierania próbek. Należałoby dążyć natomiast do zmniejszenia wariancji analitycznej. Teza ta wymaga sprawdzenia poprzez wprowadzenie wykonywania oznaczeń C_{org} co najmniej w dwóch powtórzeniach, np. w 10% prób w każdej turze. Można by wtedy oszacować w każdej turze niepewności oznaczeń

oraz wariancje. Wydaje się, że takie działanie dostarczyłoby lepszej rękojmi jakości monitorowania zmian C_{org} w gruntach ornych.



Rys. 4. Wariancja geochemiczna, pobrania próbek i analiz chemicznych w polskim monitoringu zawartości C_{org} w powierzchniowej warstwie ornej gleb użytkowanych rolniczo (1995-2010)

Źródło: opracowanie własne

Podsumowanie

1. Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce, prowadzony w okresie 15-lecia, nie wykazał istotnych statystycznie różnic w przeciętnych (mediany) zawartościach węgla organicznego w warstwie ornej gleb w 5-letnich turach monitoringu (1995, 2000, 2005, 2010),
2. Przeciętnie (mediany) nie stwierdzano strat zawartości węgla organicznego w glebach ornych w Polsce, jednakże w 15 roku monitoringu odnotowano wzrost zawartości węgla organicznego w glebach o niskiej wyjściowej zawartości tego pierwiastka oraz spadek w glebach o wyższej wyjściowej zawartości węgla organicznego,
3. Minimalna wykrywalna różnica zawartości węgla organicznego w monitoringu krajowym wynosiła $0,41 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, co pozwalało wykrywać zmiany zawartości węgla na poziomie 5% średniej zawartości tego pierwiastka w warstwie ornej gleb przy 126 punktach monitoringu,
4. Zwiększenie liczby punktów monitoringu nie zmniejszało minimalnej wykrywalności różnic która wynosiła $0,46 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ i pozwalała wykrywać zmiany zawartości węgla na poziomie 5% średniej zawartości tego pierwiastka w warstwie ornej gleb przy 416 punktach monitoringu,
5. Monitoring zawartości węgla organicznego w gruntach ornych w Polsce będzie nieprzydatny dla krajowych inwentaryzacji emisji gazów cieplarnianych z rolnictwa, podobnie jak inne monitoringi istniejące w UE.

Literatura

1. Bebkiewicz K. i in.: Krajowy Raport Inwentaryzacyjny 2013. Inwentaryzacja gazów cieplarnianych dla lat 1988-2011. Instytut Ochrony Środowiska – PIB, KOBiZE, Warszawa 2013.
2. COM (2006) 232. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC (<http://ec.europa.eu/environment/soil/>).
3. European Commission, 2014. 2030 framework for climate and energy policies (http://ec.europa.eu/clima/policies/2030/index_en.htm).
4. Parlament Europejski, 2013. Decyzja Parlamentu Europejskiego i Rady NR 529/2013/UE z dnia 21 maja 2013 r, w sprawie zasad rozliczania emisji i pochłaniania gazów cieplarnianych w wyniku działalności związanej z użytkowaniem gruntów, zmianą użytkowania gruntów i leśnictwem oraz informacji o działaniach związanych z tą działalnością, (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2013:165:0080:0097:PL:PDF>).
5. Saby N. P. i in.: Will European soil-monitoring networks be able to detect changes in topsoil organic carbon content? *Global Change Biology*, 2008, **14**: 2432-2442.
6. Schrumpf M. E. D. i in.: How accurately can soil organic carbon stocks and stock changes be quantified by soil inventories? *Biogeosciences Discuss.*, 2011, **8**: 723-769.
7. Siebielec G. i in.: Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa 2012.
8. Smith P. I. in., 2008. Greenhouse gas mitigation in agriculture. *Phil. Trans. R., Soc. B*, 363, 789-813.
9. Stuczynski T. i in.: Przyrodnicze uwarunkowania produkcji rolniczej w Polsce. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, Puławy 2007, **7**: 77-115.

Adres do korespondencji:

prof. dr hab. Antoni Faber
Zakład Biogospodarki i Analiz Systemowych
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel.: (81) 47 86 767
e-mail: faber@iung.pulawy.pl

Artur Łopatka

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

**ZWIĄZEK POMIĘDZY ZAWARTOŚCIĄ GLEBOWEJ MATERII ORGANICZNEJ
NA GRUNTACH ORNYCH A STRUKTURĄ UPRAW I OBSADĄ ZWIERZĄT
USTALONY W OPARCIU O DANE MONITORINGU LUCAS***

Słowa kluczowe: glebowa materia organiczna, monitoring LUCAS, rozkład prawdopodobieństwa wilgotności gleby, doświadczenia wieloletnie z monokulturami

Wstęp

W ostatnich latach dokonał się duży postęp zarówno w teoretycznym opisie zjawiska degradacji materii organicznej, jak i pomiarach jej zawartości w glebach. Od kilkudziesięciu lat modele kalibrowane dla konkretnych obszarów dostarczają dobrego opisu dynamiki zmian poziomu materii organicznej. Niestety, wciąż wymyka się możliwość budowy modelu uniwersalnego, który opisywałby poprawnie takie zmiany w wielu obszarach świata bez kalibracji dla każdej z lokalizacji osobno. Niepowodzeniem zakończyły się także próby użycia najpopularniejszych modeli do odtworzenia przeciętnych poziomów materii organicznej przypisanych do jednostek glebowych w skali globalnej. Pobieżny przegląd modeli wskazuje na niejednoznaczność podejścia do modelowania wpływu gleby i klimatu. Niemal wszystkie znane modele analizują procesy degradacji i reprodukcji materii organicznej w sposób numeryczny, dzieląc symulowany okres na małe odcinki, w których zakłada się jednorodność warunków mających wpływ na materię organiczną. Opis taki próbuje szczegółowo naśladować procesy przyrodnicze, jednak utrudnia globalną analizę tego co w opisywanym zjawisku jest najistotniejsze. Dopiero w ostatnich latach ukazują się metaanalizy wielu badań dotyczących wpływu wilgotności gleby i jej temperatury na tempo degradacji materii organicznej. Okazuje się, że tempo degradacji jest bardzo wrażliwe na wilgotność gleby a co za tym idzie modelowanie wilgotności pełni pierwszoplanową rolę w próbach opisu zmian poziomu materii organicznej. Dotychczas brakowało też obszernych baz danych dotyczących struktury zasiewów,

* Opracowanie wykonano w ramach zadań 1.5 i 2.1 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

bez której niemożliwy jest opis reprodukcji materii organicznej. W niniejszej pracy omówiono możliwości wykorzystania bazy danych LUCAS, która zawiera zarówno dane dotyczące gleb, jak i struktury zasiewów. LUCAS (*Land Use/Land Cover Area Frame Survey*) jest programem monitoringu użytkowania gruntów w Państwach Członkowskich, którego jednym z komponentów, koordynowanym przez JRC, jest monitoring właściwości gleb. Dokonano także probabilistycznego opisu dynamiki zmian wilgotności gleby i sposobu jego wykorzystania do analizy wpływu wilgotności na tempo degradacji materii organicznej w glebach.

Struktura ogólna analizowanego modelu zmian materii organicznej w glebach

Dynamika zmian materii organicznej w glebie wynika głównie z tego, że podlega ona ciągłym przemianom mikrobiologicznym. Próchnica glebowa stanowi również w większości przypadków strukturę, na której powierzchni żyją mikroorganizmy. Dodatkowo, ponieważ materia organiczna może być rozpatrywana jako powierzchnia dwuwymiarowa, jej powierzchnia jest proporcjonalna do masy. Wynika stąd, że liczebność mikroorganizmów będących potencjalnymi konsumentami próchnicy jest proporcjonalna do jej masy. Dlatego w jednostce czasu organizmy te mogą rozłożyć ilość próchnicy proporcjonalną do jej ilości w glebie. Opis ten można sformalizować matematycznie, zapisując zmiany koncentracji węgla organicznego OC w wierzchniej warstwie gleby $z=200$ (mm) jako różniczkowe równanie liniowe rzędu pierwszego:

$$\frac{\partial OC}{\partial t} = -aOC + b \quad [1]$$

Współczynnik a (rok^{-1}) określa tempo rozkładu węgla organicznego a współczynnik b ($\text{t} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$) szybkość dostarczania węgla do gleby w postaci resztek poźniwnych czy obornika. Ponieważ zarówno zbyt niska, jak i zbyt wysoka temperatura czy wilgotność są niekorzystne dla organizmów glebowych współczynnik a osiąga maksimum. Ponadto spodziewamy się, że temperatura działa na organizmy glebowe niezależnie od wilgotności ponieważ temperatura wpływa na szybkość reakcji chemicznych a ilość wody na dostępność pokarmu i tlenu. Oznacza to, że współczynnik a można zapisać jako iloczyn stałej f_0 oraz znormalizowanych w zakresie od 0 do 1, tzw. funkcji redukcji dekompozycji względem temperatury gleby f_T i względem wilgotności gleby f_θ . Szybkość dostarczania węgla jest średnią ważoną dla wszystkich źródeł węgla, co w przypadku zmianowania oznacza sumę po wszystkich uprawach z wagami w_i równymi ich udziałom w strukturze czasowej zasiewów:

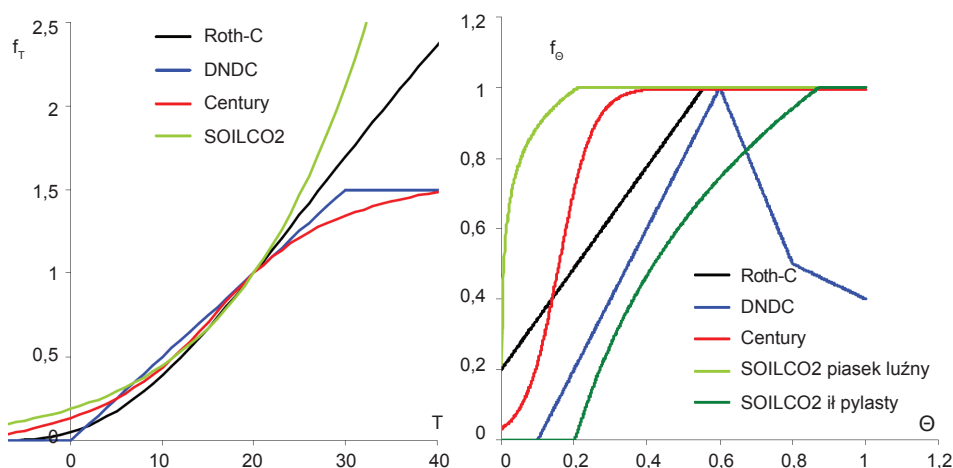
$$b = C_{\text{obornik}} + \sum_{i=1}^{\text{liczba upraw}} w_i C_i \quad [2]$$

W długim okresie, jeśli struktura zmianowania jest stabilna, nie zmieniają się metody uprawy oraz stosunki wodne gleb, dochodzi do ustalenia stanu równowagi, w którym z definicji:

$$\frac{\partial OC}{\partial t} = 0 \Rightarrow \langle OC \rangle = \frac{b}{a} \quad [3]$$

gdzie nawias $\langle \rangle$ oznacza wartość średnią w stanie równowagi. Model taki rozpatruje tylko długoterminowe zachowanie materii organicznej, a więc odnosi się do jej najbardziej stabilnych w czasie frakcji i dlatego nie musi uwzględniać podziału materii organicznej na pule o różnym okresie połowicznego rozpadu. Jak widać analiza średnich wartości materii organicznej w glebach może nam dać wgląd w jej długo-okresową dynamikę o ile potrafimy chociaż częściowo ustalić strukturę wyrażen a i b . W kolejnym rozdziale zostanie opisana spodziewana struktura wyrażenia a , co pozwoli na ograniczenie jego kalibracji jedynie do dwu czynników – stałej aktywacji związanej z temperaturą i stałej charakteryzującej wpływ uziarnienia. Następnie omówione zostaną dane monitoringu LUCAS, które pozwalają na ustalenie współczynników dla różnych upraw w wyrażeniu b .

Wpływ temperatury i wilgotności gleby na tempo dekompozycji glebowej materii organicznej



Rys. 1. Przebieg funkcji redukcji używanych w popularnych modelach dekompozycji glebowej materii organicznej

Źródło: opracowanie własne

Temperaturę gleby i jej wilgotność powszechnie uważa się za najważniejsze czynniki regulujące tempo dekompozycji materii organicznej. Sformułowania ilościowe wspomnianych zależności w powszechnie używanych modelach dekompozycji jak Roth-C, DNDC, Century czy SOILCO2 nie są już tak jednoznaczne (rys. 1, tab. 1), co świadczy o tym, że stan wiedzy o dekompozycji materii organicznej jest wciąż otwartym polem badań.

Tabela 1

Funkcje redukcji używane w popularnych modelach dekompozycji glebowej materii organicznej

Model i źródła	funkcja T_s (temp. gleby) lub T_a (temp. powietrza) w $^{\circ}\text{C}$ (do 40°C)	funkcja Θ
Roth-C (13), (5)	$\frac{N}{1 + e^{\frac{106}{T_s + 18,3}}}$	$0,2 + 0,8 \text{Min}\left(1; \frac{\Theta}{0,556}\right)$
DNDC (17), (18)	$N \text{Min}\left(1; \frac{T_s}{30}\right)$	$\text{Max}\left[0; \text{Min}\left[\frac{2\Theta - 0,2}{\text{Max}(-2,5\Theta + 2,5 - 0,5\Theta + 0,9)}\right]\right]$
Century (26), (12)	$N [0,56 + 0,465 \arctan[0,097 (T_s - 15,7)]]$	$\frac{1}{1 + 30e^{-8,5 \text{Min}(1; 2\Theta/\Theta_{FC})}}$
SOILCO2 (34), (38)	$e^{\frac{55500(T_s - 20)}{8,314(273,15 + T_s)(273,15 + 20)}}$	$\text{Max}\left[0; \text{Min}\left[1; \frac{7 - \log \psi}{5}\right]\right]$ założono że ψ (cm) jest związane z Θ równaniem Brooks-Coreya (1964): $\Theta = \left(\frac{\psi_b}{\psi}\right)^{\lambda}$

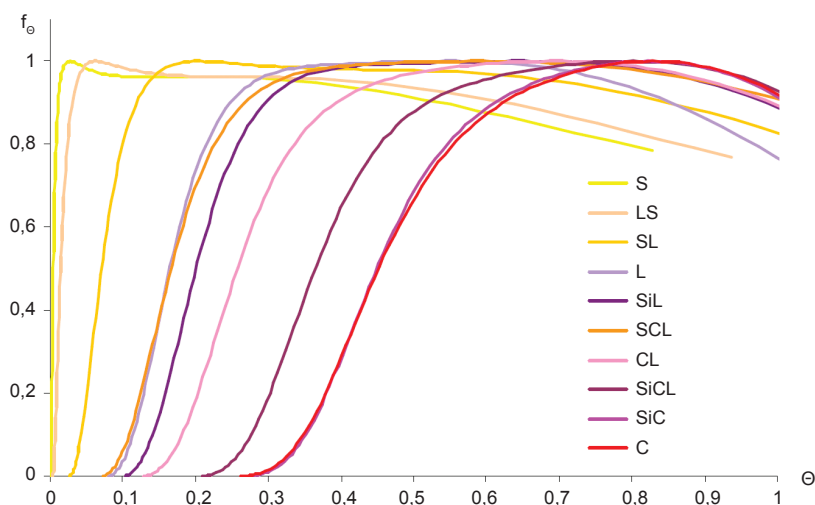
Źródło: opracowanie własne

Ponieważ oryginalne wersje funkcji redukcji dekompozycji względem temperatury gleby f_T stosowane w wymienionych modelach są znormalizowane dla różnych temperatur, do celów ilustracyjnych ich przebiegi zostały na przedstawionych wykresach unormowane tak, aby dla temperatury 20°C przyjmowały wartość 1. Wybór stałej normalizacyjnej jest dowolny dopóki nie zostanie skalibrowana stała f_0 we współczynniku dekompozycji a . Jak widać, przebiegi zaczynają się znacząco różnić w wysokich zakresach temperatury, gdzie najsilniej od pozostałych modeli odbiega krzywa modelu SOILCO2, wykreślona z mającego teoretyczne uzasadnienie w kinetyce reakcji chemicznych równania Arrheniusa (6). Pomimo tego, własności tej krzywej pozwalają na odzwierciedlenie wysycenia związanego ze stresem termicznym organizmów glebowych prowadzących rozkład materii organicznej. Dlatego krzywa ta w formie znormalizowanej dla maksymalnej obserwowanej średniej temperatury T_{max} została wybrana jako najodpowiedniejsza do wykorzystania w konstrukcji modelu zmian materii organicznej:

$$f_T = N_T e^{\frac{-A}{8,314(273,15+T_s)}} = e^{\frac{-A(T_{\max}-T_s)}{R(273,15+T_s)(273,15+T_{\max})}} \quad [4]$$

gdzie N_a to stała normująca, $R=8,314 \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$ to stała gazowa, $A \text{ (J mol}^{-1}\text{)}$ to tzw. energia aktywacji reakcji chemicznej która będzie zmienną kalibrowaną w oparciu o dane z doświadczeń wieloletnich.

W przypadku funkcji redukcji dekompozycji względem wilgotności gleby f_θ obserwowane jest spodziewane ograniczenie tempa dekompozycji glebowej materii organicznej w warunkach suszy przez niską aktywność organizmów glebowych, rozkładających materię organiczną. W warunkach zalania gleby dekompozycja jest redukowana przez niską dostępność tlenu. Wynika stąd wprost wniosek, że tempo dekompozycji jest maksymalne dla wilgotności gleby pomiędzy tymi ekstremami, co jest obserwowane dla wilgotności bliskich połowej pojemności wodnej. W jednej z największych metaanaliz (24) dotyczących tego zagadnienia w ostatnich latach zebrano i opracowano wyniki pomiarów heterotroficznego oddychania organizmów glebowych z kilku tysięcy próbek gleb. Pozwoliło to na ustalenie zależności pomiędzy tempem oddychania a wilgotnością gleby dla zróżnicowanego uziarnienia (rys. 2). Zależność badano używając jako miary wilgotności objętościowej, wagowej, względnej Θ oraz potencjału wody glebowej Ψ (cm). Zależność z potencjałem wody glebowej okazała się najlepsza, stąd poniższe przebiegi funkcji redukcji dekompozycji OM uzyskano wtórnie przeliczając potencjały na wilgotność względną w oparciu o średnie wartości parametrów retencyjnych poszczególnych gatunków gleb zebrane w tabeli 2 (28).



Rys. 2. Zależność funkcji redukcji dekompozycji względem wilgotności gleby dla różnych gatunków gleb USDA

Źródło: opracowanie własne w oparciu o równania z pracy Moyano i in. 2012 (24)

Tabela 2

Parametry charakteryzujące gatunki gleb w podziale USDA

gatunek	symbol USDA	pył %	ił %	OC %	θ_s	θ_r	ψ_b [cm]	λ	Ks [cm/d]	n	θ_{FC}
piaski luźne i słabogliniaste	S	6,5	2,9	1,54	0,437	0,02	7,26	0,592	504,0	5,88	0,107
piasek gliniasty	LS	13,9	5,0	1,31	0,437	0,04	8,69	0,474	146,6	6,62	0,155
gliny lekkie i piaszczyste	SL	24,7	11,1	1,16	0,453	0,04	14,66	0,322	62,2	8,29	0,215
gliny zwykłe	L	40,7	20,3	1,48	0,463	0,03	11,15	0,220	16,3	10,94	0,284
pyły gliniaste i ilaste	SiL	66,0	19,0	1,51	0,501	0,02	20,76	0,211	31,7	11,55	0,293
głina piaszczysto ilasta	SCL	21,6	25,1	1,19	0,398	0,07	28,08	0,250	10,3	8,27	0,241
głina ilasta	CL	39,0	32,2	1,57	0,464	0,08	25,89	0,194	5,5	11,26	0,331
głina pylasto-ilasta	SiCL	56,3	33,1	1,94	0,471	0,04	32,56	0,151	3,6	14,30	0,360
ił piaszczysty	SC	16,0	37,3	0,81	0,430	0,11	29,17	0,168	2,9	11,97	0,338
ił pylasty	SiC	46,9	45,6	1,90	0,479	0,06	34,19	0,127	2,2	16,33	0,392
iły zwykłe i ciężkie	C	32,8	50,6	2,00	0,475	0,09	37,30	0,131	1,4	15,12	0,399

Źródło: Parametry retencyjne za Rawls i inni 1982 (28); uziarnienie – opracowanie własne na podstawie danych LUCAS

Jak widać w przypadku gleb gruboziarnistych susza nie redukuje tempa dekompozycji OM. Krzywe wykreślone na rysunku 2. mogą być zapisane równaniem:

$$f_{\Theta} = N_{\Theta} e^{-\mu_{\Theta} \frac{v}{\Theta}} \quad [5]$$

W przypadku posługiwania się znormalizowanymi funkcjami f_{Θ} dla każdego gatunku gleb z osobna, należy pamiętać o tym, że gleby są czynnikiem różnicującym dekompozycję OM w warunkach optymalnych. Wynika stąd potrzeba dodania do kalibracji funkcji opisującej ewentualny wpływ uziarnienia przy wykorzystaniu do opisu np. łatwo dostępnych informacji o procentowej zawartości frakcji iłu.

Model rozkładu wartości wilgotności gleby

Wilgotność objętościowa θ powierzchniowej warstwy gleby o miąższości $z=200$ mm została oszacowana za pomocą modelu bilansu wodnego rozpatrywanego z krokiem czasowym $\Delta t=1$ dzień. Z uwagi na to, że wszelkie zmiany związane z wilgotnością gleby zachodzą w naturalnych warunkach w przedziale wilgotności (od wilgotności resztkowej θ_r do wilgotności saturacji θ_s) klasyczne różniczkowe równanie bilansu wodnego zapisano dla wilgotności względnej $\Theta=(\theta-\theta_r)/(\theta_s-\theta_r)$:

$$z(\theta_s - \theta_r) \frac{d\theta}{dt} = I(\theta, t) - L(\theta) \quad [6]$$

gdzie po prawej stronie równania uwzględniono dwa procesy zależne od chwilowej wilgotności względnej gleby θ : infiltrację I ($\text{mm} \cdot \text{d}$) oraz straty wody L ($\text{mm} \cdot \text{d}$) w procesach ewapotranspiracji rzeczywistej ET ($\text{mm} \cdot \text{d}$) i odcieku do głębszych warstw gleby K ($\text{mm} \cdot \text{d}$). Infiltracja jest modelowana jako proces pochodny w stosunku do opadu R ($\text{mm} \cdot \text{d}$) ograniczony aktualną pojemnością gleby $\theta_s - \theta$. Jeśli opad przewyższa aktualną pojemność gleby, nadmiar wody zasila spływ powierzchniowy. Przyjęto upraszczające założenie (16), że opady są serią przypadkowych wydarzeń punktowych w skali czasowej, a więc pojedynczy incydent opadowy nie ma rozciągłości i zmienności czasowej. Założenie to pozwala traktować opad jako proces Poissona o eksponencjalnym rozkładzie odstępów czasu $t(\text{d})$ pomiędzy incydentami opadowymi (dniami z opadem):

$$f_\tau = \frac{1}{\langle t \rangle} e^{-\frac{t}{\langle t \rangle}} \quad [7]$$

Wartości stałej $\langle t \rangle$ (d) mogą być wyznaczone przez podzielenie liczby dni w miesiącu przez ilość dni z opadem. Ilość wody h ($\text{mm} \cdot \text{d}$) dostarczana na powierzchnię gleby w dniu z opadem także została opisana rozkładem eksponencjalnym:

$$f_h = \frac{1}{\langle h \rangle} e^{-\frac{h}{\langle h \rangle}} \quad [8]$$

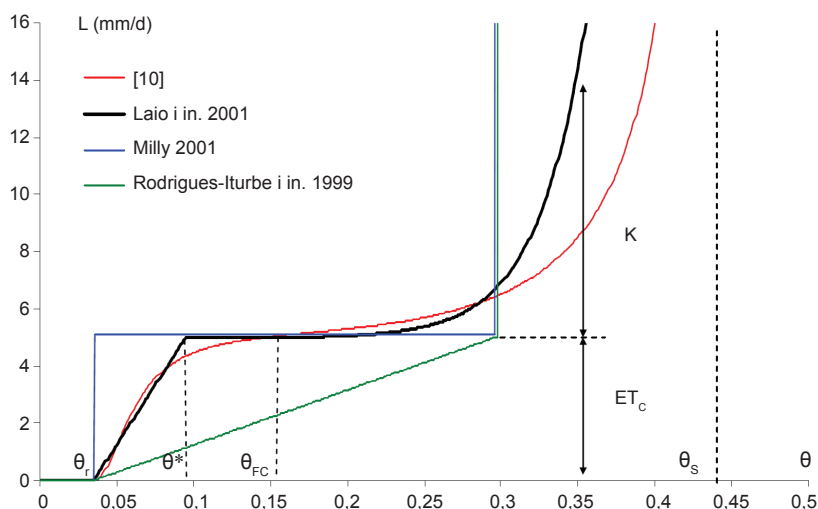
Wartości stałej $\langle h \rangle$ (mm) mogą być wyznaczone przez podzielenie sumy opadów w miesiącu przez ilość dni z opadem.

Klasyczne równanie bilansu wodnego pozwala na określenie wilgotności gleby w dowolnej chwili jeśli znana jest wilgotność w chwili początkowej. W zastosowaniach wielkoskalowych z uwagi na nieznajomość warunków początkowych, trudności w kompletowaniu szeregów czasowych dla danych meteorologicznych oraz niejednorodność parametrów równania zarówno w skali przestrzennej i czasowej, wygodniej jest analizować ewolucję rozkładu prawdopodobieństwa dla wilgotności gleby niż rozpatrywać pojedyncze, zależne od wyboru wilgotności początkowej trajektorie wilgotności w czasie. Ewolucja funkcji gęstości rozkładu prawdopodobieństwa wilgotności $P(\theta)$ w czasie podlega różniczkowemu równaniu Chapmana - Kólmogorowa (8), którego rozwiązanie dla powyższego sformułowania problemu ma postać (16 za 30):

$$P(\theta) = \frac{N_0}{L(\theta)} e^{-z(\theta_s - \theta_r)} \left[\frac{\theta}{\langle h \rangle} - \frac{1}{\langle t \rangle} \int \frac{d\theta}{L(\theta)} \right] \quad [9]$$

gdzie N_0 jest stałą wyznaczaną z warunku unormowania rozkładu.

Uzyskanie wzoru na gęstość rozkładu wilgotności gleby $P(\Theta)$ zawierającego jawnie wilgotność Θ wymaga wyspecyfikowania zależności strat L od wilgotności Θ , a następnie obliczenia całki w wykładniku eksponenty. Ponieważ chcemy uzyskać ogólny wzór na $P(\Theta)$ przydatny w dalszych analizach, wykluczone jest obliczenie całki metodami numerycznymi. Ze względu na częste trudności techniczne związane z obliczaniem całek należy tak wybrać funkcję L , aby poszukiwana całka dała się obliczyć i uzyskany wynik miał niezbyt skomplikowaną postać (najlepiej bez funkcji specjalnych i szeregów potęgowych).



Rys. 3. Zależność strat wody L w procesach ewapotranspiracji ET i odcieku K od wilgotności gleby θ (przebieg typowy dla piasków gliniastych)

Źródło: opracowanie własne

Dotychczas podane rozwiązania tego problemu różnią się zarówno dokładnością opisu funkcji $L(\Theta)$ (rys. 3), jak i związanym z nią stopniem skomplikowania wzoru na rozkład $P(\Theta)$. Stosowane uproszczenia funkcji L względem rzeczywistego przebiegu procesów ewapotranspiracji i odcieku najpoprawniej opisywanych w pracy Laio i in. (16), polegają na ograniczeniu zakresu analizy do wilgotności mniejszych od θ_s poprzez założenie, że odpływ następuje natychmiast po przekroczeniu wilgotności θ_{FC} i zapobiega osiągnięciu wilgotności znacznie wyższych od θ_{FC} , dzięki czemu nie jest konieczne uwzględnienie zależnego od wilgotności tempa odpływu wody do głębszych warstw gleby przy wilgotnościach bliskich θ_s , oraz na uproszczeniu zależności ewapotranspiracji rzeczywistej $ET(\Theta)$ od wilgotności. Niestety, w omawianych podejściach przybliżonych autorzy (23, 30) nie podali przepisu na ustalenie wilgotności, przy której występuje ten efektywny odpływ, wzmiankując jedynie, że jest pomiędzy θ_{FC} i θ_s . Dotychczasowe rozwiązania z uproszczeniami mają ograniczone

zastosowanie do modelowania wilgotności gleby użytków rolnych. W pracy Millly (23) założono stałą ewapotranspirację równą ewapotranspiracji potencjalnej, która ulega zatrzymaniu dopiero po całkowitym osuszeniu gleby. W pracy Rodrigues-Iturbe i in. (30) założono, że redukcja ewapotranspiracji zachodzi liniowo i zaczyna się już przy wilgotnościach bliskich θ_{FC} , co jest dobrym przybliżeniem dla dużych niejednorodnych obszarów, na których wraz z obszarami pokrytymi roślinnością współwystępują obszary gleby odkrytej, gdzie przesuszenie cienkiej powierzchniowej warstwy gleby silnie ogranicza dalszą ewaporację i w efekcie dla całej rozpatrywanej warstwy gleby redukcja ewaporacji jest silna już przy wilgotnościach nieznacznie niższych od θ_{FC} . W niniejszej pracy funkcja straty wody L (mm·d) w zakresie od θ_r do θ_s jest przybliżaną funkcją (rys. 3):

$$L = \frac{(1+\eta)\Theta^2}{\Theta_{FC}^2 + \eta\Theta^2 - \rho\Theta^\gamma} ET_c$$

$$\rho = \Theta_{FC}^2 + \eta - \frac{1+\eta}{1 + K_s/ET_c}$$

$$\gamma = 2 + \frac{1}{\ln(\Theta_{FC})} \ln\left(\frac{1+\eta}{\rho(1 + ET_c/0,05)}\right)$$
[10]

gdzie η jest parametrem kształtu funkcji, $\Theta_{FC} = (\theta_{FC} - \theta_r)/(\theta_s - \theta_r)$, K_s (mm·d) przewodnością hydrauliczną w stanie nasycenia, a $ET_c = ET_0 K_c$ ewapotranspiracją (mm·d) w warunkach braku stresu wodnego przy ewapotranspiracji potencjalnej ET_0 (mm·d) i bezwymiarowym współczynniku stopnia rozwoju okrywy roślinnej K_c (27, 1). Dla wilgotności mniejszych od połowej pojemności wodnej i $\eta=0$ uzyskuje się wypukłą funkcję paraboliczną (odpowiednia do modelowania ewaporacji gleby odkrytej), dla $\eta \approx 2$ funkcja jest w przybliżeniu liniowa (podobna jak w modelu: 30), a dla wyższych wartości η funkcja staje się coraz bardziej wklęsła i w granicy $\eta \rightarrow \infty$ staje się funkcją schodkową (jak w modelu: 23). Przy wartości $\eta \approx 19$ różnica powierzchni pomiędzy funkcją L daną wzorem [10] i łamaną funkcją liniową z punktem przełamania $\theta^* = (\theta_r + \theta_{FC})/2$ (podobną jak w modelu: 16) jest minimalna. Powyżej połowej pojemności wodnej θ_{FC} funkcja L opisana wzorem [10] odtwarza w przybliżeniu poprawny kształt funkcji odcieku, przy czym dla θ_{FC} odciek jest zawsze równy 0,05 mm·d, zgodnie z klasyczną definicją połowej pojemności wodnej (25), a dla wilgotności pełnego nasycenia θ_s odciek jest tak jak być powinno równy przewodności hydraulicznej gleby w stanie nasycenia K_s .

Równanie gęstości rozkładu wilgotności $P(\Theta)$ [9] z funkcją L daną wzorem [10] po wykonaniu całkowania w wykładniku eksponenty ma postać:

$$P(\Theta) = N \left(\frac{\eta}{\eta+1} + \frac{\Theta_{FC}^2}{(\eta+1)\Theta^2} - \frac{\rho\Theta^{\gamma-2}}{(\eta+1)} \right) \exp \left\{ - \left[\alpha - \frac{\eta}{(\eta+1)}\beta \right] \Theta - \left[\frac{\Theta_{FC}^2}{(\eta+1)}\beta \right] \frac{1}{\Theta} - \left[\frac{\rho\beta}{(\eta+1)(\gamma-1)} \right] \Theta^{\gamma-1} \right\} \quad [11]$$

gdzie nowa stała normująca N musi być obliczona metodami numerycznymi. Dla uproszczenia dalszej notacji i ułatwienia porównań z innymi autorami wprowadzono często spotykane oznaczenia (23):

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{z(\theta_s - \theta_r)}{\langle h \rangle} \\ \beta &= \frac{z(\theta_s - \theta_r)}{\langle t \rangle ET_c}\end{aligned}\quad [12]$$

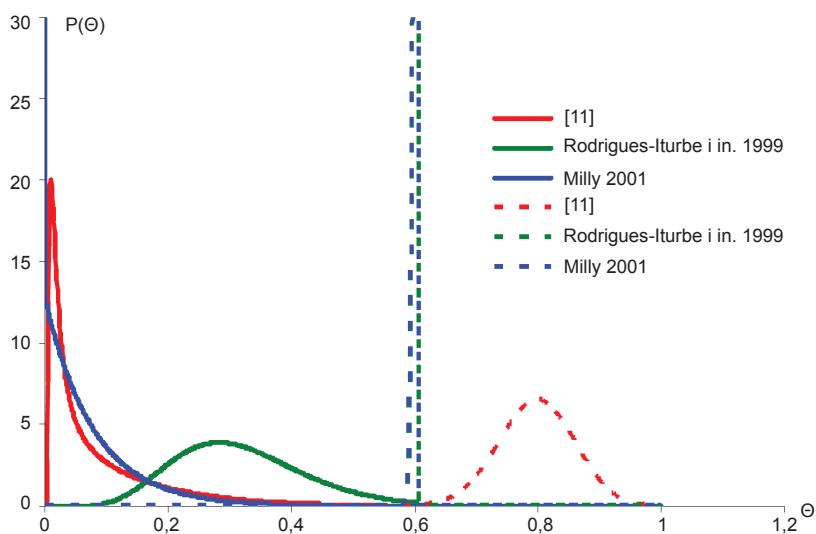
Przy powyższych oznaczeniach [12] rozkłady wilgotności proponowane przez innych autorów można zapisać:

$$P(SM)_{Milly\ 2001} = N_M \left(e^{-\beta SM} + \frac{\delta(SM)}{\beta} \right) \quad [13]$$

$$P(SM)_{Rodrigues-Iturbe\ i\ inni\ 1999} = N_{RI} SM^{\beta-1} e^{-\alpha SM} \quad [14]$$

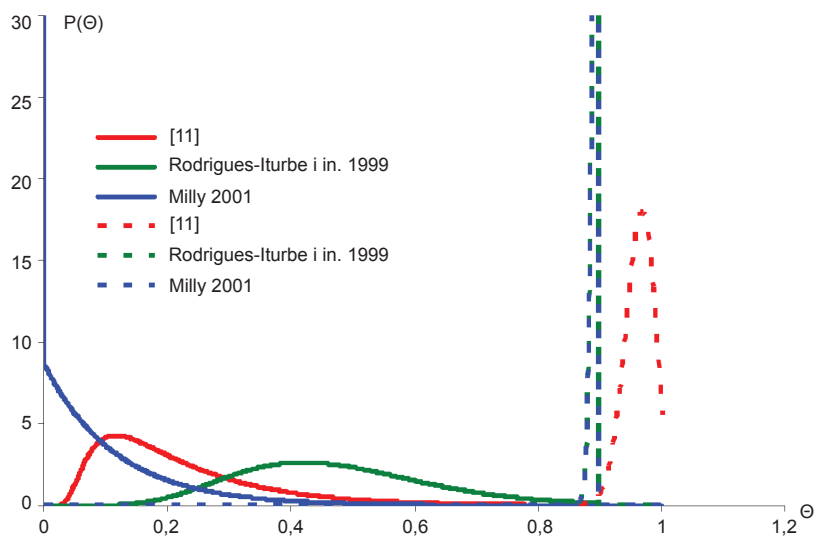
gdzie N_M i N_{RI} są odpowiednimi stałymi normującymi a symbol δ oznacza funkcję uogólnioną delta Diraca. W celu pokazania zachowania znalezionej rozkładu dla wierzchniej warstwy gleby ($z=200$ mm) porównano go (rys. 4 i 5) z uproszczonymi rozkładami podanymi przez innych autorów dla dwu skrajnie różnych pod względem zdolności retencyjnych gatunków gleb: piasku luźnego S ($\theta_{FC}-\theta_r=8,7\%$) i łu pylistego SiC ($\theta_{FC}-\theta_r=33,6\%$) oraz dla typowych warunków meteorologicznych w czerwcu ($ET_c=4,4$ mm·d; $\langle h \rangle=5,1$ (mm); $\langle t \rangle=2,2$ (d)) i grudniu ($ET_c=0,2$ mm·d; $\langle h \rangle=2,5$ (mm); $\langle t \rangle=1,8$ (d)) dla obszaru środkowej Polski (Skierniewice).

Jak widać na rysunkach 4. i 5. wzór [11] pomimo nieco bardziej skomplikowanej postaci od innych wzorów uproszczonych [13 i 14], w warunkach suszy generuje bardziej realistyczne rozkłady wilgotności, co jest ważne dla dalszej analizy wpływu wilgotności na tempo dekompozycji glebowej materii organicznej.



Rys. 4. Rozkłady wilgotności warstwy ornej o uziarnieniu piasku luźnego generowane przez różne wzory przybliżone dla czerwca (linie ciągłe) i grudnia (linie przerywane) w środkowej Polsce

Źródło: opracowanie własne



Rys. 5. Rozkłady wilgotności warstwy ornej o uziarnieniu iltu pylastego generowane przez różne wzory przybliżone dla czerwca (linie ciągłe) i grudnia (linie przerywane) w środkowej Polsce

Źródło: opracowanie własne

Możliwości kalibracji zintegrowanego modelu w oparciu o doświadczenia wieloletnie z monokulturami zbóż

We wcześniejszych rozdziałach wykazano, że współczynnik a równania różniczkowego [1] opisującego zmiany stabilnych frakcji materii organicznej w glebie może być zapisany równaniem:

$$a = A_0 f_T \sum_{m=1}^{12} \int_0^1 f_{\Theta} P_m(\Theta) d\Theta \quad [15]$$

gdzie suma przebiega po wszystkich miesiącach w roku, a całka po wilgotnościach względnych Θ danych rozkładem równowagowym [11] w wierzchniej warstwie gleby. W przypadku gdy współczynnik b jest prosty, tzn. obejmuje jedną uprawę, tak jak ma to miejsce w monokulturach, możliwa jest estymacja wolnych parametrów współczynnika a w oparciu o wyniki poziomu próchnicy dla doświadczeń wieloletnich z monokulturami. W tabeli 3. zebrano wyniki kilku takich szeroko znanych doświadczeń.

Tabela 3

Podstawowe dane dotyczące kilku wieloletnich doświadczeń z monokulturami zbóż

Kraj	Polska	USA	Niemcy	Wielka Brytania	Serbia
lokalizacja	Skiernewice	Magruder Plots; Oklahoma	Halle	Rothamsted Broadbalk	Novi Sad
długość geogr.	20,57	97,09	12,00	0,38	19,83
szerokość geogr.	51,97	36,12	51,52	51,81	45,32
rok założenia monokultury	1923	1892	1878	1843	1970
uprawa	żyto	pszenica	żyto	pszenica	pszenica
gatunek gleby USDA	loamy sand	silt loam	loamy sand	clay loam	clay loam
frakcja iłu %	6,5				
frakcja pyłu %	15,5		8	25	28
pH _{H2O} 0	6,94	5,54	23	50	37
pH _{H2O} NPK	5,69	4,87	6,20	7,25	-
pH _{H2O} FYM	6,78	6,36	6,39	7,25	8,26
typ gleby WRB	Luvisol Stagnic		Phaeozem Haplic	Luvisol Chromic	Phaeozem
lata plon	1976-2009	1958-2006	1962-77; 1991-98	1968-2004	1970-2007
plon (t·ha) 0	1,49	1,2	1,30	1,25	-
plon (t·ha) NPK	3,62	2,5	3,57	5,78	3,73
plon (t·ha) FYM	2,52	2,2	3,61	5,74	-
FYM (t·ha)	20	53,8	12	35	-
lata z których obliczono średnie OC	1991/1965/2007	2002	1995/2000	1997/2000/2005	2003
głębokość poboru próbek OC (cm)	20	20	20	23	20
OC% 0	0,55	0,59	1,105	0,81	-
OC% NPK	0,595	0,74	1,23	1,07	1,63
OC% FYM	0,96	0,83	1,68	2,94	-
Źródła:	(21), (35), (22), (15), (29), (3)	(9), (7), (36)	(19), (20), (14)	(10), (37)	(31), (32), (33)

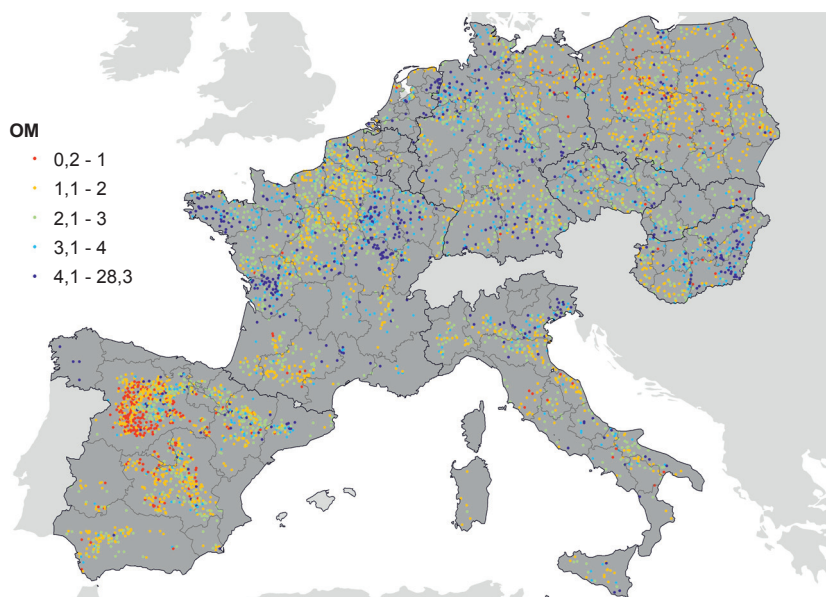
Źródło: opracowanie własne

Określenie struktury zasiewów w UE w oparciu o dane LUCAS

W roku 2013 zostały nieodpłatnie udostępnione przez JRC nowe dane dotyczące pomiarów parametrów gleb UE, zebrane w ramach projektu LUCAS. Projekt LUCAS poświęcony był dotąd badaniom zmian użytkowania gruntów w kilkudziesięciu tysiącach obszarów kontrolnych, rozmieszczonych na terenie UE. Określenia użytkowania gruntów oraz rodzaju uprawy wykonano w latach 2006, 2009 i 2012. Próbkę glebową pobrano z wierzchniej warstwy gleb w części punktów objętych monitorowaniem użytkowania – ich łączna liczba w całej UE wynosiła 19967, z czego w Polsce pobrano 1648 próbek. W próbkach oznaczono zawartości frakcji cząstek szkieletowych (>2 mm), frakcji piasku, pyłu i iłu oraz zawartości węgla organicznego, N ogólnego, ekstrahowalnych P i K, węglanów wartości odczynu (pH w wodzie i CaCl_2).

Z bazy danych monitoringu LUCAS wybrano 8799 punktów, dla których:

- 1) w roku 2009 wykonano oznaczenie podstawowych parametrów charakteryzujących wierzchnią warstwę gleby, w tym uziarnienia, odczynu i zawartości próchnicy;
- 2) w latach 2006, 2009 i 2012 określono uprawę (*land cover*) i użytkowanie (*land use*);
- 3) zawartości frakcji: sand, silt i clay sumują się do 100 ± 1 ;
- 4) w latach 2006, 2009 i 2012 użytkowanie sklasyfikowano jako rolnicze (*land use* = 111, 112 lub 113) i uprawa należała do kategorii B (*cropland*), E (*grassland*) lub F (*bare land*).

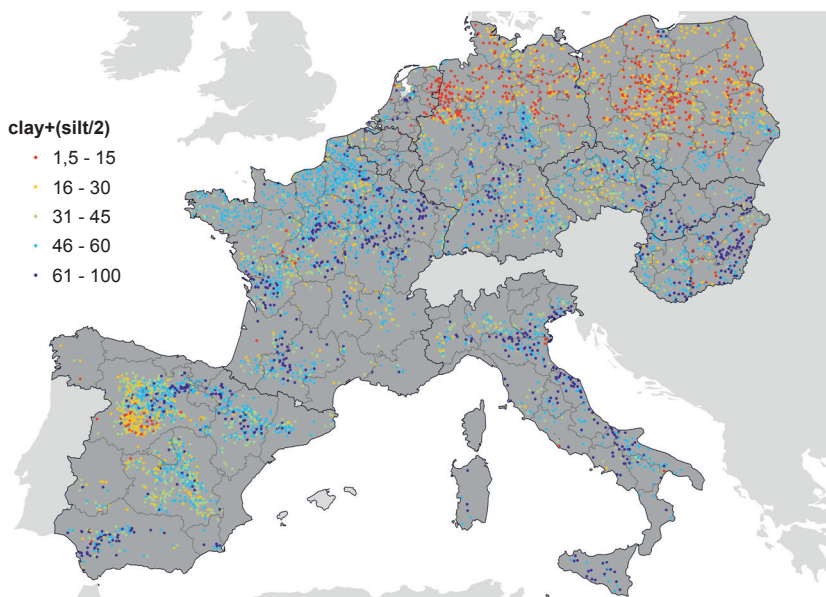


Rys. 6. Zawartość C_{org} w glebach gruntów ornych wybranych państw UE

Źródło: opracowanie własne na podstawie bazy LUCAS

Założono, że informacja o uprawie w latach 2006, 2009 i 2012 odzwierciedla dobrze strukturę zmianowania. Przykładowo, gdy w wybranym punkcie w roku 2006 uprawiano pszenicę, w 2009 jęczmień, a w 2012 pszenicę, założenie to wykorzystano w modelu, przyjmując, że w tym miejscu pszenica uprawiana jest przez 67% lat a jęczmień przez 33% lat.

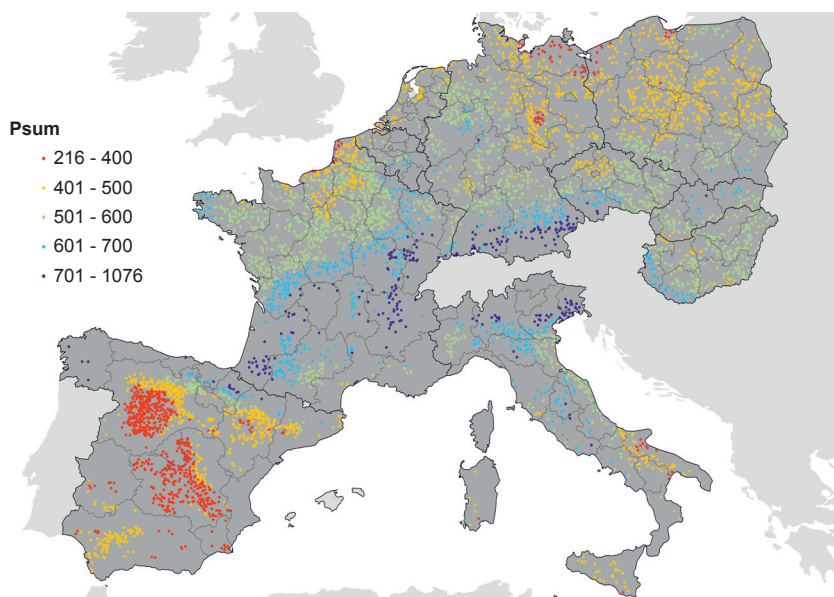
Jak łatwo zauważyć, informacja o strukturze zmianowania w bazie LUCAS jest fragmentaryczna, ponieważ zawiera dane o uprawie dla co trzeciego roku, łącznie dla trzech lat. Brak jest zatem informacji na temat roślin uprawianych w danej lokalizacji w pozostałych latach. Z drugiej strony jest to baza unikalna w sensie liczby punktów, w których dokonywano pomiaru oraz obszaru objętego badaniami. Powstaje więc pytanie, czy i w jaki sposób, na podstawie tak ograniczonej „próbki” lat, można określić strukturę upraw w okresie ostatnich kilkudziesięciu lat, które decydują o aktualnej zawartości próchnicy w glebie. Intuicja podpowiada, że w latach, dla których nie wykonywano pomiarów, uprawiano jedynie takie rośliny, jak te, które uprawia się aktualnie w bliskim otoczeniu danego punktu, a jednocześnie bardziej prawdopodobna jest uprawa tych roślin, które uprawiano w latach pomiarowych w tym samym punkcie. Do połączenia obu tych informacji można wykorzystać twierdzenie Bayesa.



Rys. 7. Zawartość frakcji drobnoziarnistych (ił + pył/2) w glebach gruntów ornych
wybranych państw UE

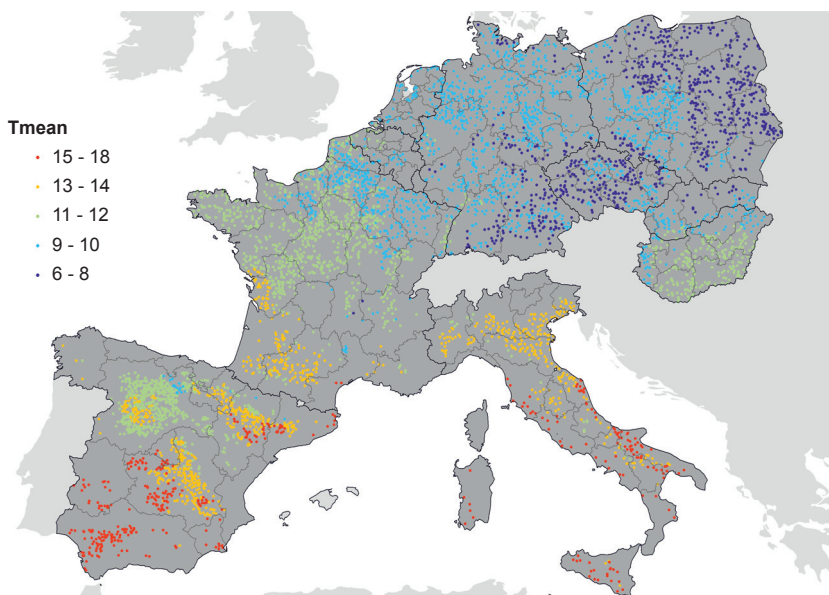
Źródło: opracowanie własne na podstawie bazy LUCAS

Prostym przykładem ilustrującym zastosowanie twierdzenia Bayesa do wnioskowania są rzuty monetą, co do których „rzetelności” nie mamy zaufania. W przypadku monety „rzetelnej” oczekujemy, że w długiej serii rzutów stosunek liczby wyrzuconych „orłów” do liczby wyrzuconych „reszek” będzie dążył do jedności. Przyjmijmy, że moneta „nierzetelna” będzie generować jedynie „orły”. Jak powinniśmy reagować gdy wyrzucono np. kolejno dziesięć orłów? Sytuacja taka jest jak najbardziej możliwa w przypadku rzutów monetą „rzetelną”, jednak mało prawdopodobna. Gdy nasz początkowy brak zaufania do monety zostaje skonfrontowany z długą serią „orłów”, nasz brak zaufania do monety powinien wzrastać. Podobnie jest w przypadku lokalizacji, w których trzy razy stwierdzono np. uprawę ziemniaka – nawet jeśli ziemniak w danym regionie stanowi mały udział w strukturze upraw będziemy spodziewać się, że w tej lokalizacji jego udział jest większy.



Rys. 8a. Średnia roczna suma opadów interpolowana do punktów pomiaru zawartości glebowej materii organicznej w monitoringu LUCAS

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych WorldClim



Rys. 8b. Średnia temperatura roku interpolowana do punktów pomiaru zawartości glebowej materii organicznej w monitoringu LUCAS

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych WorldClim

W oparciu o wcześniejsze badania (raporty zadania 1.5 Programu Wieloletniego) oraz w przybliżeniu log-normalny rozkład cechy „zawartość próchnicy w glebie”, zaproponowano prosty model opisujący zmienność próchnicy OM:

$$OM = \exp \left(\sum_{all\ crops} \alpha_i P_i + \beta CLAY + \gamma PRE + \delta TEMP + \lambda MONO \right) \quad [16]$$

gdzie α_i jest współczynnikiem zależnym od uprawy i , a P_i jest udziałem tej uprawy w zmianowaniu, CLAY procentową zawartością frakcji cząstek iłu o średnicach poniżej 0,002 mm (rys. 7), interpolowanymi danymi meteorologicznymi (11) PRE średnią roczną wysokością opadów w mm, TEMP – średnią roczną temperaturą powietrza w $^{\circ}C$ (rys. 8), a MONO – wskaźnikiem monokulturowości obliczanym jako maksymalny udział jednej z poniższych grup roślin w zmianowaniu:

- 1) zboża;
- 2) okopowe;
- 3) przemysłowe (w tym głównie oleiste);
- 4) warzywa, strączkowe jadalne, kwiaty itp.;
- 5) pastewne;
- 6) wieloletnie.

Równanie po obustronnym zlogarytmowaniu estymowano metodą regresji liniowej wielokrotnej (krokowej) w pakiecie STATISTICA. Wszystkie estymowane parametry były istotne na poziomie 0,05, a zmienność poziomu materii organicznej została wyjaśniona w około 40 procentach. W poniższej tabeli zestawiono wyniki estymacji współczynników informujących o związku uprawy z poziomem próchnicy ze współczynnikami reprodukcji-degradacji próchnicy:

Tabela 4

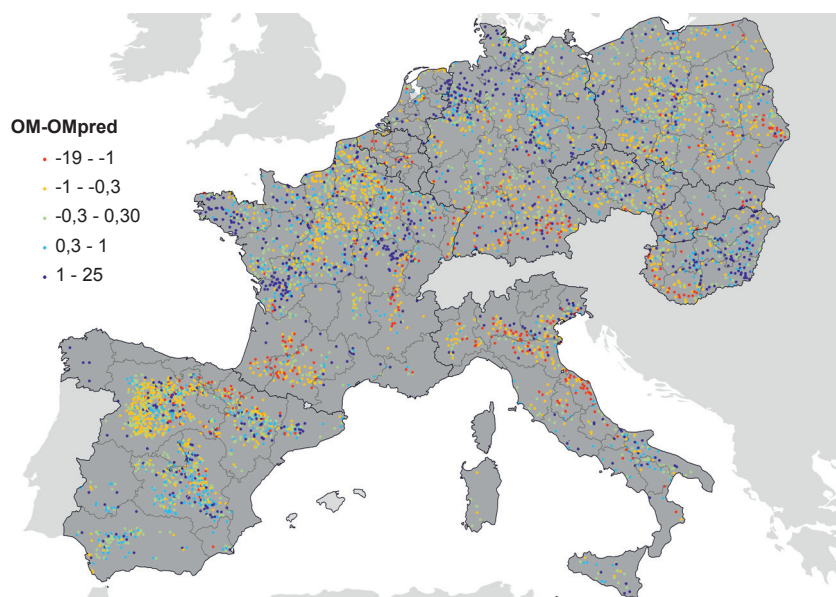
Współczynniki wpływu uprawy na poziom glebowej materii organicznej

Zmienna niezależna	wartość	Wartość odpowiadającego wsp. repr.-degr.
stała	0,390	nie dotyczy
CLAY frakcja iłu	0,01527	nie dotyczy
PRE opady	0,001010	nie dotyczy
TEMP temperatura	-0,0389	nie dotyczy
pszenica	0,093	-0,5
kukurydza	0,246	-1,1
ryż	0,34	
ziemniak	0,191	-1,4
słonecznik	-0,233	-0,5
rzepak	0,173	-0,5
warzywa bez pomidora	0,271	
trawy na GO	0,436	+1
orzechy	0,158	
gaje oliwne	0,110	
winnice	-0,180	
jabłonie, grusze lub wiśnie	0,294	
ugór	-0,27	
użytek zielony	0,634	
odłóg	-0,220	
wskaźnik monokulturowości	-0,079	nie dotyczy

Źródło: opracowanie własne

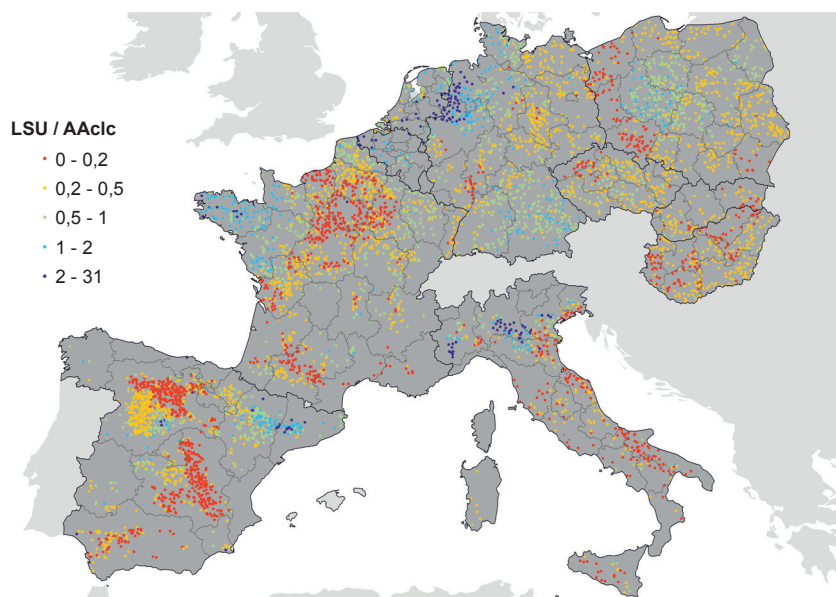
Uzyskane metodą regresji wielokrotnej współczynniki można próbować ostrożnie interpretować jako długoterminowe współczynniki charakteryzujące wpływ uprawy na poziom próchnicy w glebach i porównywać ze współczynnikami reprodukcji-degradacji (tab. 4).

Analiza rozkładu przestrzennego reszt przedstawionego modelu (rys. 9) wskazuje na konieczność uwzględnienia w jego dalszym rozwoju zmiennych takich jak obsada zwierząt czy odczyn gleb (rys. 10).



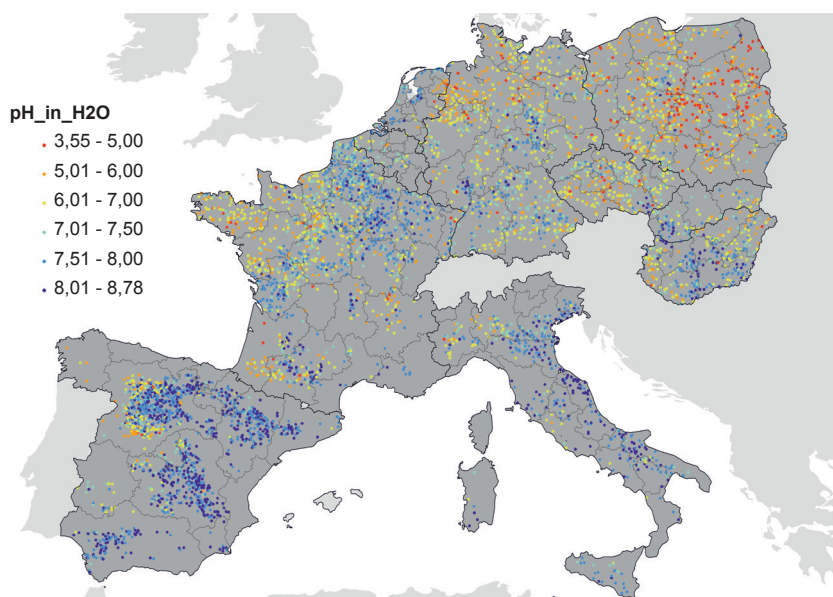
Rys. 9. Reszty modelu

Źródło: opracowanie własne



Rys. 10a. Obsada zwierząt w sztukach dużych na ha użytków rolnych jako dodatkowy czynnik objaśniający zmienność próchnicy w glebach

Źródło: opracowanie własne



Rys. 10b. Odczyn gleb jako dodatkowy czynnik objaśniający zmienność próchnicy w glebach

Źródło: opracowanie własne

Podsumowanie

Przegląd najnowszych osiągnięć w zakresie modelowania zmienności przestrzennej materii organicznej w glebach wskazuje, że jest to dynamicznie rozwijająca się dziedzina badań. Szczególnie obiecujące wydają się możliwości wykorzystania bazy paneuropejskiego monitoringu LUCAS. Dane te umożliwiają stawienie czoła wyzwaniu jakim jest opis dynamiki zmian materii organicznej w dużych skalach, bez szczegółowej kalibracji dla poszczególnych lokalizacji. Modele tego typu są obecnie szczególnie cenne z uwagi na to, że gleba jest w skali globalnej dużym rezerwuarem węgla i może być istotnym ogniwem dla zrozumienia procesów zmian klimatycznych.

Literatura

1. Allen R., Pereira G., Raes D., Smith M.: Crop evapotranspiration. FAO Irrig. and Drain. Paper No. 56, FAO, Rome, 2000.
2. Brooks R.H., Corey A.T.: Hydraulic properties of porous media. Colorado State University, Fort Collins, USA. Hydrology paper, 1964, 3: 37.
3. Cieścińska B.: Influence of long-term fertilization and crop rotation in different systems of plants cultivation on the content of dissolved organic carbon in soil, Polish Journal of Soil Science, 2012, XLV/1: 95-100.

4. Clapp R.B. and Hornberger G.M.: Empirical Equations for Some Soil Hydraulic Properties, *Water Resources Research*, 1978, **14**: 601-604.
5. Coleman K., Jenkinson D.S.: RothC-A Model for the Turnover of Carbon in Soil. Model Description and Users Guide, Harpenden, 2014, 26.
6. Davidson E.A. & Janssens I.A.: Temperature sensitivity of soil carbon decomposition and feedbacks to climate change, *Nature*, 2006, **440**: 165-173.
7. Davis R.L., Patton J.J., Teal R.K., Tang Y., Humphreys M.T., Mosali J., Girma K., Lawles J.W., Moges S.M., Malapati A., Si J., Zhang H., Deng S., Johnson G.V., Mullen R.W., and Raun W. R.: Nitrogen Balance in the Magruder Plots Following 109 Years in Continuous Winter Wheat, *Journal of Plant Nutrition*, 2003, Vol. **26**, No. **8**: 1561-1580.
8. Gardiner C.: Stochastic Methods – A Handbook for the Natural and Social Science, 4th edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
9. Girma K., Holtz S.L., Arnall D.B., Tuban B.S., Raun W.R.: In Celebration of 100 Years of ASA, The Magruder Plots: Untangling the Puzzle, *Agron. J.*, 2007, **99**: 1191-1198.
10. Gregory A.S., Watts C.W., Griffiths B.S., Hallett P.D., Kuan H.L., Whitmore A.P.: The effect of long-term soil management on the physical and biological resilience of a range of arable and grassland soils in England, *Geoderma*, 2009, **153**: 172-185.
11. Hijmans R.J., Cameron S.E., Parra J.L., Jones P.G. and Jarvis A.: Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas. *International Journal of Climatology*, 2005, **25**: 1965-1978.
12. Ise T., Moorcroft P.R.: The global-scale temperature and moisture dependencies of soil organic carbon decomposition: an analysis using a mechanistic decomposition model. *Biogeochemistry*, 2006, **80**(3): 217-231.
13. Jenkinson D.S.: The turnover of organic carbon and nitrogen in soil. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 1990, **329**: 361-368.
14. Kaiser M., Ellerbrock R.H.: Functional characterization of soil organic matter fractions different in solubility originating from a long-term field experiment, *Geoderma*, 2005, **127**, 196-206.
15. Kleszczycki A., Kozakiewicz A., Łakomiec I.: Wpływ wieloletniego nawożenia mineralnego i obornika na substancję organiczną gleby w świetle 44-letnich doświadczeń, *Roczniki Gleboznawcze*, 1967, **XVII**: 243-251.
16. Laio F., Porporato A., Ridolfi R., Rodriguez-Iturbe I.: Plants in water-controlled ecosystems: Active role in hydrologic processes and response to water stress, II: Probabilistic soil moisture dynamics, *Adv. Water Resour.*, 2001, **24**: 707-723.
17. Li C., Frohking S., Frohking T.A.: A model of Nitrous Oxide Evolution From Soil Driven by Rainfall Events: 2. Model Applications. *Journal of Geophysical Research*, 1992, Vol. **97**, No. **D9**: 9777-9783.
18. Li C., Frohking S., Frohking T.A.: A model of Nitrous Oxide Evolution From Soil Driven by Rainfall Events: 1. Model Structure and Sensitivity. *Journal of Geophysical Research*, 1992, Vol. **97**, No. **D9**: 9759-9776.
19. Merbach W., Deubel A.: Long-term field experiments – museum relics or scientific challenge?, *Plant Soil Environ.*, 2008, **54**(5): 219-226.

20. Merbach W., Deubel A.: The Long-Term Fertilization Trials in Halle (Saale): A Tool for Sustainable and Environmentally Compatible Land Management, Contributions of Plant Nutrition Science in Halle, Springer Science & Business Media, 2007, **13**.
21. Mercik S., Stępień W.: The most important soil properties and yields of plants in 80 years of static fertilizing experiments in Skierniewice, *Fragmenta Agronomica*, 2005, **XXII**, **1(85)**: 189-201.
22. Mercik S.: Most important soil properties and yielding in long-term static fertilizing experiments in Skierniewice, *Soil Science Annual*, 1994, **XLIV**: 71-78.
23. Milly P.C.D.: A minimalist probabilistic description of root zone soil water, *Water Resour. Res.*, 2001, **37**: 457-463.
24. Moyano F.E., N. Vasilyeva, L. Bouckaert, F. Cook, J. Craine, J. Curiel Yuste, A. Don, D. Epron, P. Formanek, A. Franzluebbers, U. Ilstedt, T. Katterer, V. Orchard, M. Reichstein, A. Rey, L. Ruamps, J.-A. Subke, I. K. Thomsen, C. Chen: The moisture response of soil heterotrophic respiration: interaction with soil properties. *Biogeosciences*, 2012, **9**: 1173-1182.
25. Nahabe M.H.: Refining the Definition of Field Capacity in the Literature, *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 1998, **July/August**, 230-232.
26. Parton, B., Ojima, D., Del Grosso, S., Keough, C.: CENTURY Tutorial, Supplement to CENTURY User's Manual, 2001.
27. Pereira L.S., Perrier A., Allen R.G., Member, ASCE and Alves I.: Evapotranspiration: Concepts and future trends. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 1999, **March/April**: 45-50.
28. Rawls W.J., Brakensiek D.L., Saxton K.E.: Estimation of Soil Water Properties. *TRANSACTIONS of the ASAE*, 1982, Vol. **25**, No. **5**: 1316-1320.
29. Rezmerska-Piętka J., Łęgowiak Z., Radecki A.: The influence of long-term mineral and organic fertilization on biology of dominating weeds in rye monoculture, *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska*, 2007, Vol. **LXII(2)** Sectio E: 109-116.
30. Rodrigues-Iturbe I., Porporato A., Ridolfi L., Isham V., Cox D.: Probabilistic modelling of water balance at a point: the role of climate, soil and vegetation. *Proc. Royal Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.*, 1999, **455**: 3789-3805.
31. Seremesic S., Milosev D., Djalovic I., Belic M., Ciric V., Durevic B., Jacimovic G.: A comparative study of winter wheat and maize effects on the changes in structural properties of Chernozem, *CROSTRO*, 2013.
32. Seremesic S., Milosev D., Djalovic I., Zeremski T., Ninkov J.: Management of soil organic carbon in maintaining soil productivity and yield stability of winter wheat, *Plant Soil Environ.*, 2011, **57(5)**: 216-221.
33. Seremesic S., Milosev D., Manojlovic M.: Soil organic carbon and particle size distribution of arable soils in winter wheat cropping, *HSIE 8 Šoporna*, 2009, 13-17.09.
34. Simunek J., Suarez D.L.: Modeling of carbon dioxide transport and production in soil: 1. Model development. *Water Resources Research*, 1993, **29(2)**: 487-497.
35. Sosulski T., Stępień W., Mercik S., Szara E.: Crop yields and nitrogen balance in long-term fertilization experiments, *Nawozy i Nawożenie*, 2011, **42**: 41-50.

-
36. Strona eksperymentu Magruder Plots: http://nue.okstate.edu/Long_Term_Experiments/Magruder_Plots_Yield_Summary.htm
 37. Strony eksperymentu Rothamsted: <http://www.era.rothamsted.ac.uk/index.php?area=home&page=index&dataset=4> <http://www.era.rothamsted.ac.uk/index.php?area=home&page=index&dataset=4&sub=bbksoils>
 38. Suarez D.L., Simunek J.: Modeling of carbon dioxide transport and production in soil: 2. Parameter selection, sensitivity analysis, and comparison of model predictions to field data. Water Resources Research, 1993, **29**(2): 499-513.
-

Adres do korespondencji:

*mgr Artur Łopatka
Zakład Gleboznawstwa Erozji i Ochrony Gruntów
IUNG-PIB*

*ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel. (81) 47 86 781
email: artur@iung.pulawy.pl*

Sylwia Siebielec¹, Magdalena Urbaniak^{2,3}, Grzegorz Siebielec¹

*¹Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

²Europejskie Regionalne Centrum Ekohydrologii Polskiej Akademii Nauk w Łodzi

³Uniwersytet Łódzki

ZANIECZYSZCZENIA I METODY UZDATNIANIA KOMUNALNYCH OSADÓW ŚCIEKOWYCH*

Słowa kluczowe: jakość sanitarna, osady ściekowe, pierwiastki śladowe, zanieczyszczenia

Wstęp

Wzrastająca ilość osadów ściekowych będąca wynikiem intensywnego rozwoju gospodarki i procesu urbanizacji stanowi jeden z istotnych problemów ochrony środowiska oraz może prowadzić do zachwiania równowagi ekologiczno-biologicznej w przyrodzie. Głównymi czynnikami odpowiadającymi za rosnący poziom produkcji osadów ściekowych na obszarze Polski są przede wszystkim: modernizacja i budowa nowych oczyszczalni, a także rozbudowa sieci kanalizacyjnych (4, 6).

Z badań monitoringowych na poziomie europejskim wynika, że ilość wytwarzanych osadów ściekowych na terenie Europy w ostatnim dziesięcioleciu stale rosła, a ich suma w latach 2009-2011 wynosiła około 9,7 mln ton suchej masy osadu (tab. 1) (14, 25).

Dane Głównego Urzędu Statystycznego informują, iż ilość komunalnych osadów ściekowych przeliczonych na suchą masę wyprodukowanych w Polsce na koniec 2012 roku wynosiła około 513 tys. ton (rys. 1). Prognozy Krajowego Planu Gospodarki Odpadami z 2014r. mówiły, że liczba ta w roku 2015 miała wzrosnąć do 642,4 tys. ton s.m., a opierając się na założeniach i dalszych prognozach demograficznych szacuje się, że w roku 2018 liczba ta może sięgnąć nawet 706,6 tys. ton s.m. osadu (5, 19, 56).

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 1.5 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

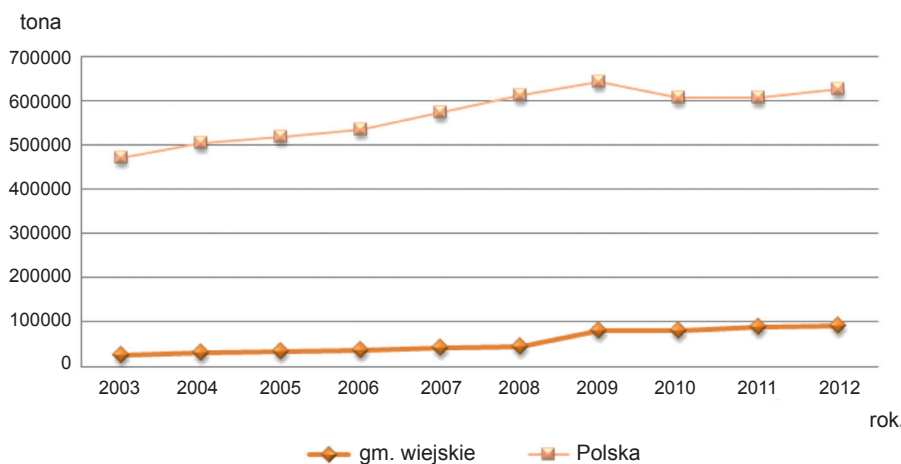
Tabela 1

Osady ściekowe wytwarzane w poszczególnych krajach w wybranych latach (źródło: Eurostat)

Kraj	Rok	Suma (tys. ton)	Kraj	Rok	Suma (tys. ton)
Bułgaria	2011	51,8	Cypr	2010	8,12
Chorwacja	2011	31,04	Dania	2010	141
Republika Czeska	2011	217,89	Francja	2010	966,38
Estonia	2011	18,28	Niemcy	2010	1 779,96
Grecja	2011	146,95	Włochy	2010	1 102,65
Węgry	2011	168,33	Luksemburg	2010	9,74
Irlandia	2011	85,65	Holandia	2010	350,95
Litwa	2011	51,85	Hiszpania	2010	1 205,12
Malta	2011	6,06	Szwecja	2010	203,52
Polska	2011	519,2	Wielka Brytania	2010	1 419,06
Rumunia	2011	114,1	Łotwa	2009	22,37
Słowenia	2011	26,04	Finlandia	2009	149
Słowacja	2011	58,72	Portugalia	2009	344,25
Austria	2010	262,81	Szwajcaria	2009	210
Belgia	2010	176,32	Islandia	2003	1,20
Razem					
9 662,81					

Osady ściekowe wykazują dużą zmienność składu chemicznego, zawierają cenne składniki nawozowe takie jak: azot, fosfor, wapń, magnez czy siarkę, niezbędne do prawidłowego wzrostu roślin, a również mające korzystny wpływ na utrzymanie odpowiednich właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych gleby (15, 29, 35, 48, 59). Ponadto w ich skład wchodzi substancje niepożądane, do których należą potencjalnie toksyczne metale śladowe, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), chlorowcopochodne związki organiczne (AOX) oraz dioksyny, co budzi pewne zastrzeżenia w odniesieniu do możliwości ich rolniczego wykorzystania (40, 48). Oprócz tego osady ściekowe mogą być źródłem mikroorganizmów chorobotwórczych i pasożytów (pałeczki *Salmonella*, *Toxocara spp.*, *Ascaris spp.*), co zależy od charakterystyki systemu kanalizacji oraz sposobu uzdatnienia osadu (21).

Wzrost produkcji osadów ściekowych zwiększa presję związaną z poszukiwaniem najlepszych środowiskowo rozwiązań (27). Istotą zrównoważonego podejścia do problemu osadów ściekowych jest opracowanie metod ich unieszkodliwiania, a także prawidłowej utylizacji osadów oraz ich racjonalne wykorzystanie w rolnictwie wraz z monitoringiem prowadzonym na tych terenach.



Rys. 1. Wielkość produkcji osadów ściekowych w Polsce i na obszarach wiejskich w okresie 2003-2012 (19)

Zanieczyszczenia osadów ściekowych pierwiastkami śladowymi

Ilość pierwiastków występujących naturalnie w przyrodzie jest zależna od składu mineralnego skały macierzystej gleb, a także naturalnych procesów geo- i pedogenicznych, odpowiadających za charakterystykę profilu glebowego. Gleba poprzez uczestnictwo w obiegu pierwiastków biogennych warunkuje ilość i jakość otrzymywanych plonów roślin pod względem zawartości pierwiastków (49, 54). Grupę szczególnie szkodliwych pierwiastków, które cechuje niekorzystny wpływ środowiskowy i zdrowotny stanowią: kadm, rtęć, arsen oraz ołów. Nie stwierdzono roli fizjologicznej tych pierwiastków w organizmach żywych, natomiast należą one do najbardziej toksycznych (46). W pewnych warunkach na rośliny lub organizmy żywe szkodliwie mogą oddziaływać chrom, nikiel, miedź czy cynk. Należy dodać, że metale śladowe występują w pewnych ilościach w glebie nie tylko w miejscach silnie zurbanizowanych, ale także na terenach rolniczych i w siedliskach naturalnych, gdyż są one naturalnymi składnikami gleb (53).

Podwyższone zawartości pierwiastków śladowych w osadach ściekowych pochodzą głównie ze ścieków przemysłu garbarskiego, lakierniczego czy hutniczego. Dodatkowo metale te pochodzą ze ścieków bytowych, spływów powierzchniowych oraz występują w ściekach jako następstwo korozji przewodów (16).

Pierwiastki śladowe obecne w osadach ściekowych występują w nich w różnych postaciach: rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowanej lub zasocjowanej na cząstkach resztek biologicznych. Formy chemiczne w jakich występują to przede wszystkim: tlenki, wodorotlenki, siarczki, siarczany,

fosforany, krzemiany czy organiczne połączenia w postaci kompleksów huminowych (1, 8). Forma chemiczna pierwiastków śladowych obecnych w osadach ściekowych, decyduje o ich mobilności i zakresie przenikania z osadów do wód gruntowych lub gromadzenia w roślinach po zastosowaniu osadów do nawożenia gleb (58).

W badaniach *Latosińskiej i Gawdzik* (30) procentowy udział poszczególnych frakcji metali śladowych w osadach ściekowych nie był uwarunkowany sposobem stabilizacji osadów. Uzyskane dane wskazują, iż udział frakcji mobilnych metali w osadach ściekowych jest niewielki. Pewien wyjątek od tej reguły stanowi w niektórych osadach mobilność chromu i kadmu. Stwierdzono, że sumaryczna ilość metali śladowych w osadach ściekowych nie jest tożsama z możliwością ich uwolnienia do środowiska gruntowo-wodnego. Istotą jest forma ich występowania, co udowodniono przez analizę mobilności metali. Autorzy wnioskują, że uwzględnienie frakcji metali ciężkich w normatywach regulujących przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych pozwoliłoby wykorzystać osady ściekowe bardziej efektywnie z punktu widzenia bezpieczeństwa środowiskowego i właściwości nawozowych (30).

Jak wykazały badania *Stuczynskiego i in.* (51), jedynie kadm występuje w osadach w znacznej części w formie wymiennej, podczas gdy takie pierwiastki jak cynk, ołów, nikiel, chrom występują w trudno dostępnych formach tlenkowej, organicznej i rezydualnej. Fakt ten świadczy o ograniczonej dostępności tych metali wprowadzanych do gleby wraz z osadami oraz o sorpcyjnej roli mineralnych i organicznych składników samego osadu.

W badaniach prowadzonych przez *Bauman-Kaszubską i Sikorskiego* (2) osady ściekowe z obszaru powiatu plockiego cechowały się zmiennymi właściwościami chemicznymi oraz fizycznymi. Ich chemiczna charakterystyka wskazywała na stosunkowo niewielkie zawartości pierwiastków potencjalnie szkodliwych (Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Zn, Hg) w odniesieniu do dopuszczalnych norm (36) (tab. 2).

Tabela 2

Zawartości pierwiastków śladowych ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w powiecie plockim (2)

Pierwiastek	Zawartość		Zawartość dopuszczalna*
	Zakres	Średnia	
Ołów	44 ÷ 500,0	204,5	750
Kadm	0,66 ÷ 9,83	5,48	20
Chrom	0,50 ÷ 23,80	12,08	500
Miedź	48,00 ÷ 145,94	91,63	1000
Nikiel	11,17 ÷ 70,17	30,81	300
Rtęć	0,005 ÷ 0,760	0,133	16
Cynk	772,90 ÷ 1580,00	1150,80	2500

*Dopuszczalne zawartości metali w komunalnych osadach ściekowych stosowanych w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne (36).

Duże zróżnicowanie właściwości chemicznych ukazują również inne badania przeprowadzone na 60 osadach ściekowych pochodzących z komunalnych oczyszczalni ścieków. Wyniki te wskazują, że osady ze Śląska zawierają większe ilości kadmu i ołowiu niż osady z pozostałego obszaru Polski, natomiast nie różnią się istotnie pod względem zawartości pozostałych metali. Normy zawartości pierwiastków śladowych ustalone dla osadów stosowanych w rolnictwie spełniało aż 68% wszystkich przebadanych osadów, natomiast spośród przeanalizowanych metali najwięcej przekroczeń zanotowano w przypadku cynku (48).

Zanieczyszczenia osadów ściekowych związkami organicznymi

Związki organiczne stanowią zróżnicowaną grupę zanieczyszczeń, które w przypadku niewłaściwego stosowania osadów ściekowych w rolnictwie mogą kumulować się w glebie. Niepełna degradacja zanieczyszczeń organicznych w środowisku przyrodniczym stwarza ryzyko działania toksycznego, mutagennego i kancerogennego tych związków. Zdolność niektórych związków do akumulacji w organizmach zwierzęcych, jak również roślinnych, może powodować pośrednie zagrożenie dla zdrowia człowieka. Ponadto zróżnicowanie antropogenicznych i naturalnych źródeł tych związków sprawia, że mogą one oddziaływać na organizmy żywe różnymi drogami narażenia (52).

Najbardziej rozpowszechnionymi oraz objętymi monitoringiem różnych elementów środowiska zanieczyszczeniami organicznymi są: pestycydy (np. aldryna, dieldryna, DDT, HCB, HCH), wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCBs) oraz dioksyny (PCDD) (tab. 3) (41).

Wszystkie substancje wymienione w tabeli 3. stanowią potencjalnie zagrożenie dla środowiska przyrodniczego i człowieka, jeśli występują w nadmiernych ilościach, ich obecność w osadach ściekowych jest zatem jednym z potencjalnych niebezpieczeństw związanych ze stosowaniem osadów ściekowych. Dlatego też niektóre kraje Unii Europejskiej wprowadziły normy dotyczące tych zanieczyszczeń organicznych, które charakteryzują się znaczną częstotliwością występowania w osadach ściekowych (41).

Zawartość zanieczyszczeń organicznych w osadach ściekowych w Polsce jest rzadziej oznaczana, gdyż pomiar ten nie jest wymagany dla rolniczego lub rekultywacyjnego stosowania osadów ściekowych (36).

Dostępne badania na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat wskazują, iż osady ściekowe wykazują znaczne zróżnicowanie ilości związków PCDD/PCDF wahające się w granicach 2,26-1270 ng I-TEQ kg⁻¹ w Stanach Zjednoczonych (45), 19-225 ng I-TEQ kg⁻¹ w Wielkiej Brytanii (50), 7-160 ng I-TEQ kg⁻¹ w Hiszpanii (13) oraz pomiędzy 16,85 a 74,56 ng I-TEQ kg⁻¹ w Polsce (9, 39).

Podobnie zawartości sumy WWA w osadach ściekowych wahają się w szerokim przedziale, który dla 5 miast południowo-wschodniej Polski wynosił od 3674,1 do 11236,3 µg/kg (40). Inne badania tego samego autora wykazały wartości sumy WWA

w osadach ściekowych pochodzących z 10 oczyszczalni ścieków położonych w tej części kraju wahające się od 261,6 do 2000,8 $\mu\text{g/kg}$ (42), a w oczyszczalni ścieków w Zamościu nawet 4700 $\mu\text{g/kg}$ (43).

Tabela 3

Krótką charakterystyka zanieczyszczeń organicznych występujących w osadach ściekowych

CHARAKTERYSTYKA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Pestycydy

To substancje należące do grupy związków chemicznych (naturalnych i syntetycznych) wykorzystywanych do zwalczania organizmów szkodliwych dla człowieka, zwierząt i roślin.

Z grupy pestycydów chloroorganicznych największy problem stanowią pozostałości DDT i jego metabolity (41).

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne

Przenikają do środowiska ze źródeł, do których należą m.in.: przemysł hutniczy, przemysł koksowniczy, elektrociepłownie czy transport. Istnieje możliwość zanieczyszczeń glebowych oraz wód powierzchniowych bądź podziemnych tymi substancjami w wyniku przecieków zbiorników ropy naftowej. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) w środowisku naturalnym występują przede wszystkim w postaci mieszanin różnych związków. Są wrażliwe na czynniki utleniające, wykazują działanie rakotwórcze i mutagenne, zaliczane są do tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) (31, 33, 41).

Polichlorowane bifenyle

Polichlorowane bifenyle charakteryzują się trwałością w dużych temperaturach oraz odpornością na działanie kwasów czy zasad. Procesy, w czasie których przedostają się do środowiska to przede wszystkim przemysłowe chlorowanie, wycieki, spalanie, nielegalne składowiska (41).

Dioksyny

Łączą w sobie dwie klasy związków: polichlorowane dibenzodioksyny (PCDDs)- grupa 65 związków i polichlorowane dibenzofurany (PCDFs)- grupa 135 związków. Emitowane są do środowiska przyrodniczego przede wszystkim w wyniku procesów spalania odpadów, przemysłu chemicznego czy pożarów lasów (41, 55).

Jakość sanitarna osadów ściekowych

Wiele krajów europejskich w wymogach sanitarnych dotyczących osadów ściekowych uwzględnia zazwyczaj grupę mikroorganizmów, natomiast rzadko pojedynczy mikroorganizm. Do najczęściej stosowanych wskaźników jakości sanitarnej należą: ogólna liczba bakterii grupy coli oraz coli typu fekalnego, *Escherichia coli*, *Enterococcus*, *Clostridium* oraz rodzina *Enterobacteriaceae*, a wśród nich *Salmonella* (24). Polskie regulacje biorą pod uwagę obecność bakterii chorobotwórczych z rodzaju *Salmonella* oraz łączną liczbę jaj pasożytów jelitowych (*Ascaris spp.*, *Trichuris spp.*, *Toxocara spp.*) (36).

Naukowe źródła podają, iż najczęściej występujące i oznaczane gatunki bakterii pojawiające się w osadach ściekowych to: *Salmonella typhi*, *Escherichia coli*, *Clostridium botulinum*, *Vibrio Cholerae*, *Mycobacterium Tuberculosis*, *Shigella spp.*, *Pseudomonas aeruginosa* (34). Z badań wynika także, że osady ściekowe stanowią miejsce bytu dla populacji grzybów, takich jak: *Penicillium*, *Verticillum*, *Mucor*, *Mortierella*, *Fuzarium*, *Geotrichum* czy *Trichoderma* (38).

Komunalne osady ściekowe ze względu na swoje właściwości chemiczne i fizyczne, są dobrym substratem do namnażania różnego rodzaju organizmów chorobotwórczych, w tym bakterii, grzybów strzępkowych czy drożdżaków, co w konsekwencji może stanowić pewne zagrożenie dla ekosystemów glebowych, wodnych oraz zdrowia człowieka (24). Stwierdzenie obecności bakterii *Salmonella sp.* w próbkach pochodzących z osadów ściekowych jest dość trudne, ze względu na ich małą liczebność (23). Ponadto nieobecność Pałeczki *Salmonella sp.* nie oznacza, że brak ich wykrycia w danej próbce osadu wyklucza obecności innych organizmów chorobotwórczych (23, 24).

Brak jest badań monitoringowych na poziomie kraju dotyczących jakości sanitarnej osadów ściekowych. Publikowane dotychczas badania skupiają się z reguły na pojedynczych oczyszczalniach ścieków. W badaniach prowadzonych przez Bauman-Kaszubską i Sikorskiego (2) osady ściekowe powiatu płockiego charakteryzowały się stosunkowo niewielką ilością badanych czynników chorobotwórczych. Oznacza to, iż w warunkach powiatu płockiego istnieją realne możliwości przyrodniczego, w tym rolniczego wykorzystania osadów ściekowych patrząc na sanitarno-epidemiologiczną oraz chemiczną stronę, a także inne badane parametry (zawartości składników nawozowych oraz stosunkowo niewielkie ilości metali śladowych).

Badania dotyczące jakości osadów pochodzących z oczyszczalni ścieków w Suwałkach wykazały niskie zawartości metali ciężkich, natomiast jedną z przeszkód okazała się obecność bakterii jelitowych pałeczek okrężnicy, co powinno wykluczyć ten osad z rolniczego wykorzystania. Na podstawie wymaganych analiz dotyczących jakości sanitarnej osad ten mógł być oceniony jako pełnowartościowy nawóz organiczny (azot, fosfor, mikroelementy, substancja organiczna), jednak dla zapewnienia pełnego bezpieczeństwa powinien być wykorzystywany wyłącznie do rekultywacji terenów przeznaczonych na cele nie rolne, a także pod uprawę roślin nieprzeznaczonych do spożycia np. roślin energetycznych (22). W innych badaniach ocena mikrobiologiczna osadów wykazała występowanie bakterii patogennych i względnie chorobotwórczych w przeanalizowanych próbkach. Autorzy doszli do wniosków, że dłuższe składowanie osadów ściekowych obniża ich skażenie bakteriologiczne, lecz oczywiście nie zapewnia ich pełnej higienizacji (7).

Warunki przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych

Przyrodnicze wykorzystanie (rolnicze i rekultywacyjne) uważane jest za przyszłościową metodę zagospodarowania osadów ściekowych. Z uwagi na obecność

istotnych ilości substancji organicznej, a także składników nawozowych w osadach ściekowych ich zastosowanie do poprawy właściwości gleb jest celowe i ekonomicznie uzasadnione. Jednak pewnym ograniczeniem dla przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych, budzącym sporo kontrowersji, jest obecność w nich wspomnianych wcześniej substancji niepożądanych (niektóre metale śladowe, zanieczyszczenia organiczne) oraz organizmów chorobotwórczych (3).

Podstawowymi aktami prawnymi dotyczącymi postępowania z komunalnymi osadami ściekowymi są: Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. z 2013 r. poz. 21, z późn. zm.) (57) oraz w odniesieniu do ich przyrodniczego wykorzystania Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (36).

Wskaźniki jakościowe jakie muszą spełniać komunalne osady ściekowe dla ich rolniczego wykorzystania określa Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. Wymogi te zostały ustalone w odniesieniu do takich parametrów, jak zawartość pierwiastków śladowych (kadm, ołów, rtęć, nikiel, cynk, miedź, chrom), obecność bakterii chorobotwórczych (z rodzaju *Salmonella*) oraz łączna liczba jaj pasożytów jelitowych (*Ascaris spp.*, *Trichuris spp.*, *Toxocara spp.*). Ponadto Rozporządzenie wymaga oznaczenia w osadach wilgotności, odczynu, zawartości substancji organicznej, azotu ogólnego, azotu amonowego oraz całkowitej zawartości fosforu, wapnia i magnezu, nie precyzując jednak dla nich liczb granicznych (36). Grunty, na których stosowane będą osady ściekowe muszą być scharakteryzowane pod względem odczynu, zawartości fosforu przyswajalnego oraz zawartości metali śladowych (siedem poprzednio wymienionych pierwiastków). Dopuszczalne zawartości pierwiastków śladowych w komunalnych osadach ściekowych, zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z 6 lutego 2015 r. dla ich rolniczego i nierolniczego zagospodarowania przedstawiono w tabeli 4 (36).

Tabela 4

Dopuszczalna zawartość metali ciężkich, w $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. w osadach przeznaczonych do rolniczego i nierolniczego wykorzystania, według Rozporządzenia Ministra Środowiska (36)

Sposób wykorzystania komunalnych osadów ściekowych			
Pierwiastek	Użytkowanie rolnicze i rekultywacja gruntów rolniczych	Rekultywacja gruntów nierolniczych	Produkcja kompostu, roślinne utrwalanie gruntów
Kadm	20	25	50
Chrom	500	1000	2500
Nikiel	300	400	500
Miedź	1000	1200	2000
Ołów	750	1000	1500
Cynk	2500	3500	5000
Rtęć	16	20	25

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska (36) maksymalna dawka osadu ściekowego, która może być wykorzystana w rolnictwie na jednostkę gruntu, spełniając przy tym normy dopuszczalnej zawartości metali ciężkich, nie może rocznie przekraczać $3 \text{ ton s.m.} \cdot \text{ha}^{-1}$, a w przypadku zastosowania jednorazowo dawki 3-letniej $9 \text{ ton s.m.} \cdot \text{ha}^{-1}$. Ustawa o odpadach dostosowuje polskie prawo do szeregu szczegółowych aktów prawnych Unii Europejskiej: dyrektywy Rady 86/278/EWG z dnia 12 czerwca 1986 r. w sprawie ochrony środowiska, a szczególnie gleb, przy stosowaniu osadów ściekowych w rolnictwie, dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008 r. w sprawie odpadów, a także dyrektywy Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999 w sprawie składowania odpadów. Wspomniana Dyrektywa 86/278/EWG określa warunki, jakie muszą być spełnione przy wykorzystywaniu osadów ściekowych, maksymalne stężenia metali ciężkich w glebie i w osadach oraz dopuszczalną roczną ilość metali ciężkich, jaka może być wprowadzona do gleby, a także nakłada obowiązek poddawania analizie osadów i gruntów, na których mają być stosowane. Należy zwrócić uwagę, że zasady określone w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2015 r. (36) eliminują praktycznie ryzyko związane z zanieczyszczeniem gleb pierwiastkami śladowymi ze strony osadów, o ile wspomniane przepisy są przestrzegane. Dla przykładu, maksymalna dopuszczalna ilość kadmu, jaka może trafić z osadem do gleby użytkowanej rolniczo, to $60 \text{ g} \cdot \text{ha}^{-1}$ (przy założeniu zawartości 20 mg kadmu na kg osadu i dawki $3 \text{ t s.m. osadu} \cdot \text{ha}^{-1}$). Ponieważ mediana zawartości Cd w osadach wynosi niecałe $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, czyli przeciętnie wraz z 3 tonami osadu trafia rocznie do gleby nie więcej niż 15 g Cd na powierzchni 1 hektara (48). Natomiast średnia ilość kadmu w wierzchniej warstwie gleby w Polsce na powierzchni hektara wynosi około 1500 g (obliczenie na podstawie średniej zawartości w glebie wynoszącej około $0,5 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$) (47). Podwojenie średniej zawartości kadmu w glebie nastąpiłoby zatem po około 100 latach corocznego stosowania średniej jakości osadu ściekowego na tej samej glebie. Z drugiej strony, dopuszczalne obecnie dawki osadów, choć skutecznie chronią środowisko, niestety w dużym stopniu ograniczają możliwości wzbogacenia gleby w materię organiczną poprzez zabieg nawożenia osadami.

W myśl dyrektyw unijnych, odpady mogą być składowane na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne w przypadku, kiedy zawartość ogólnego węgla organicznego (TOC) nie przekracza 5% s.m., straty przy prażeniu nie są większe niż 8% s.m., natomiast ciepło spalania nie przekracza $6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., co praktycznie wyklucza deponowanie osadów ściekowych na składowiskach odpadów (10, 11, 12, 57).

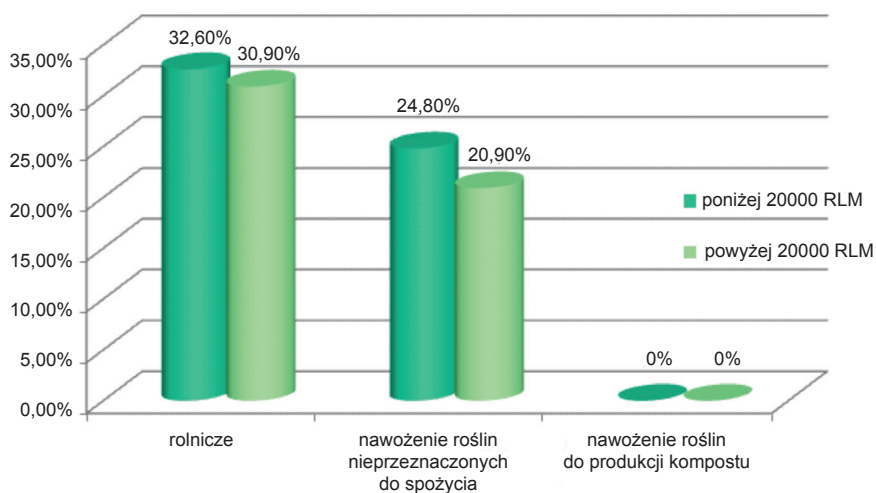
Z danych publikowanych na stronach GUS-u wynika, że udział rolniczego wykorzystania osadów wzrastał w ostatnim dziesięcioleciu i obecnie przekracza 20% (tab. 5). Znaczenie poszczególnych sposobów zagospodarowania osadów powoli się zmienia – dla przykładu wzrasta ilość osadów spalanych a maleje ilość osadów składowanych (18, 19).

Tabela 5

Ilość osadów wytwarzanych w komunalnych oczyszczalniach w Polsce zagospodarowanych różnymi metodami utylizacji (tys. ton) (18, 19)

Sposób zagospodarowania	2004	2008	2011	2014
W rolnictwie	66,9	112,0	116,2	107,2
Do rekultywacji terenów, w tym gruntów na cele rolne	110,7	105,8	54,4	21,9
Do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu	29,7	27,5	31,0	46,3
Przekształcone termicznie	1,4	6,0	41,6	84,2
Składowane	162,7	91,6	51,4	31,5
Magazynowane czasowo i inne sposoby	22,0	52,9	53,1	62,2

Na wykresie 2 przedstawiono procentowy udział osadów ściekowych objętych kontrolą, wykorzystanych w rolnictwie w latach 2011-2012, w zależności od wielkości oczyszczalni (37).



Rys. 2. Udział procentowy sposobów zagospodarowania osadów ściekowych na obszarach objętych kontrolą na przełomie lat 2011-2012 (37)

Unieszkodliwianie pierwiastków śladowych i detoksykacja zanieczyszczeń organicznych w osadach

Zwiększenie ilości komunalnych osadów ściekowych wykorzystywanych w rolnictwie może się wiązać z potrzebą uzdatniania osadów. Dotychczasowa wiedza nabyta w ramach projektów dotyczących remediacji gleb zanieczyszczonych pierwiastkami śladowymi pozwala na dość skuteczny dobór przyrodniczych metod ograniczania negatywnych skutków zanieczyszczenia gleb. Metody te są stosunkowo tanie i polegają zasadniczo na obniżaniu biodostępności pierwiastków śladowych. Potencjalnie techniki te mogą być też zastosowane do uzdatniania osadów ściekowych, przy czym ich skuteczność w tego typu zastosowaniach była zdecydowanie rzadziej weryfikowana (tab. 6).

W odniesieniu do zanieczyszczeń toksycznymi związkami organicznymi w remediacji gleb wykorzystuje się procesy rozkładu zanieczyszczeń z wykorzystaniem roślin i mikroorganizmów. Potencjalne zastosowania tych metod w unieszkodliwianiu zanieczyszczeń organicznych w osadach ściekowych przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 6

Potencjalne przyrodnicze sposoby unieszkodliwiania pierwiastków śladowych w osadach ściekowych (56 z modyfikacjami)

Proces	Opis metody/procesu	Skuteczność metody w stosunku do osadów ściekowych
Fitoulatnianie/ fitowaporacja	Pobieranie przez rośliny z gleby substancji nieorganicznych oraz ich uwalnianie do atmosfery w postaci lotnej	Stosunkowo skuteczne w stosunku do rtęci i seleni; niewiele badań nad skutecznością oczyszczania osadów
Fitoekstrakcja	Wykorzystanie roślin o dużej biomase i odporności na metale, do ich usuwania z gleby. W procesie fitoekstrakcji wykorzystywane są też hiperakumulatory czyli gatunki o naturalnych zdolnościach akumulacji, np. <i>Alyssum murale</i> , <i>Alyssum corsicum</i> , <i>Berkheya codii</i> które akumulują Ni	W glebach skuteczność ograniczona w odniesieniu do całkowitych zawartości metali, natomiast z reguły zmniejsza zawartość biodostępnych form metali; testowane w stosunku do niklu, kadmu, cynku; Proces znacznego obniżenia całkowitej zawartości długi
Wapnowanie i sorbenty	Wapnowanie powoduje podwyższenie pH gleby lub osadu, co ogranicza mobilność i wymywanie większości pierwiastków śladowych. Dodatek sorbentów (np. materii organicznej, materiałów ilastych, tlenków żelaza) powoduje wzrost pojemności sorpcyjnej w stosunku do kationów metali, co przyczynia się do ich uwsteczniania	Nie powodują usuwania pierwiastków lecz obniżenie ich rozpuszczalności

Tabela 7

Potencjalne przyrodnicze metody uzdatniania osadów ściekowych zanieczyszczonych związkami organicznymi (56 z modyfikacjami)

Proces	Opis metody/ procesu	Skuteczność metody w stosunku do osadów ściekowych
Fitodegradacja/ fitotransformacja	Rozkład zanieczyszczeń wewnątrz tkanek roślinnych (głównie traw i roślin motylkowych) na skutek działania wytwarzanych przez roślinę enzymów	Metoda skuteczna w usuwaniu m.in. DDT, PCB, fenoli, węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, herbicydów (np. atrazyny) oraz pestycydów ale przydatna głównie do remediacji skażonych gleb, brak informacji na temat przydatności do uzdatniania osadów ściekowych, jednakże może być stosowana do remediacji gleb zanieczyszczonych w/w związkami w wyniku stosowania osadów ściekowych
Ryzodegradacja	Proces, który wykorzystuje synergii pomiędzy mikroorganizmami glebowymi (bakterie, grzyby) a korzeniami roślin (głównie wierzby, trzciny, palki szerokolistnej) a także roślin z rodziny <i>Cucurbitaceae</i>) w celu degradacji zanieczyszczeń	Metoda skuteczna w usuwaniu m.in. WWA, PCB, dioksyn i furanów; brak informacji na temat przydatności do uzdatniania samych osadów ściekowych, jednakże może być stosowana do remediacji gleb zanieczyszczonych w/w związkami w wyniku stosowania osadów ściekowych
Bioaugmentacja – szczepienie wyselekcjonowanymi bakteriami	W degradację węglowodorów zaangażowanych jest szereg mikroorganizmów, w tym takie jak: <i>Pseudomonas</i>, <i>Arthrobacter</i>, <i>Alcaligenes</i>, <i>Corynebacterium</i>, <i>Flavobacterium</i>, <i>Achromobacter</i>, <i>Micrococcus</i>, <i>Mycobacterium</i> i <i>Nocardia</i>, a także grzyby <i>Aspergillus ochraceus</i>, <i>Cunninghamella elegans</i>, <i>Phanerochaete chrysosporium</i>, <i>Saccharomyces cerevisiae</i> i <i>Syncephalastrum racemosum</i>. Dodatek wyselekcjonowanych szczepów mikroorganizmów pozwala zwiększyć skuteczność i szybkość procesu degradacji, przykładem mogą być rekombinanty bakterii degradujące PCB, które charakteryzują się zwiększoną stabilnością i przeżywalnością	Dość skuteczne w glebach w stosunku do WWA zawierających 2-4 pierścieni; Dane o skuteczności w osadach ściekowych bardzo ograniczone
Kompostowanie	Proces rozkładu i przemian materii organicznej w obecności tlenu. Końcowym produktem procesu mineralizacji i humifikacji jest kompost, z reguły pozbawiony zanieczyszczeń biologicznych oraz bogaty w materię organiczną i biogeny	Częściowo skuteczne w stosunku do związków ropopochodnych

Poprawa jakości sanitarnej osadów ściekowych

Sanitarne właściwości osadów ściekowych kształtuje wiele czynników, do których możemy zaliczyć rodzaj oczyszczalni ścieków czy metodę zastosowaną przy przeróbce osadu. Poprawienie jakości sanitarnej osadów ściekowych jest zadaniem dość trudnym, gdyż jak wynika z prowadzonych badań metody przeróbki osadów ściekowych na drodze mezofilnej fermentacji są nadal mało skuteczne (24).

Tabela 8 przedstawia skuteczność usuwania organizmów chorobotwórczych w trakcie wybranych procesów, jakim mogą podlegać osady ściekowe: sedymentacja, osad czynny, chlorowanie ścieków biologicznie oczyszczonych, wapnowanie, zastosowanie filtrów gruntowych (32).

Tabela 8

Skuteczność usuwania organizmów chorobotwórczych (32)

Proces	Usunięcie (%)			
	wirusy	bakterie	cysty ameby	jaja nicieni
sedymentacja	3	25÷75	-	19÷98
osad czynny	40÷90	-	-	10÷99
chlorowanie ścieków biologicznie oczyszczonych	-	90÷99	-	-
wapnowanie ścieków do pH=12	99,99	99	-	26,5
filtry gruntowe	40÷52	95÷98	11,0÷99,9	10÷76

Promieniowanie mikrofalowe jako źródło energii cieplnej zostało zastosowane m.in.: w procesach inżynierii środowiska. Osady ściekowe zawierają w swej masie ponad 70% wody, dzięki czemu mikrofały mogą w znaczny sposób wpływać na ich cechy i strukturę. Poza tym w osadzie licznie występują bakterie, pierwotniaki, drożdże, grzyby oraz jaja pasożytów, które ulegają destrukcji pod wpływem pola magnetycznego (44).

Badania prowadzone nad fizycznym uzdatnianiem osadów ściekowych np. przy zastosowaniu promieniowania elektromagnetycznego stanowią poszukiwanie alternatywnych metod unieszkodliwiania i przeróbki osadów ściekowych. Grubeli i Machnicka (17) wykazały, że zastosowanie promieni mikrofalowych dla dezintegracji osadu czynnego wpływa destrukcyjnie na ilość mikroorganizmów. Zastosowanie fal magnetycznych skutkuje polepszeniem właściwości sedymentacyjnych osadu, zmienia tzw.: indeks objętościowy (zmniejszenie z wartości 195,5 do 54,1 cm³/g s.m.), prowadzi do rozpadu jednorodnej struktury osadu, następuje uwolnienie materii organicznej z fazy stałej do fazy ciekłej (powodując znaczny wzrost wartości ChZT). Skuteczność zastosowania pola elektromagnetycznego zależna jest głównie od dawki promieniowania (określony czas działania). Najbardziej efektywne okazało się zastosowanie 3-minutowej ekspozycji osadu na działanie mikrofal (17).

Tabela 9

Potencjalne metody uzdatniania sanitarniej jakości osadów ściekowych (56, z modyfikacjami)

Proces	Opis metody/ procesu	Skuteczność metody i efekt końcowy
Suszenie	1. Suszenie konwekcyjne	Suszenie usuwa wodę w znacznie większym stopniu niż najlepsze odwadnianie, przez co powoduje, że osady: • mają mniejszą masę i niższe koszty transportu, • są pozbawione organizmów chorobotwórczych, • są łatwe do przechowywania.
	2. Suszenie kontaktowe	
	3. Suszenie promiennikowe	
Stabilizacja	1. Stabilizacja beztlenowa	Mezofilowa fermentacja metanowa prowadzona w okresie 30 dni daje znaczne zmniejszenie ilości bakterii chorobotwórczych i całkowite zniszczenie cyst pierwotniaków.
	2. Stabilizacja tlenowo-beztlenowa	
Higienizacja	1. Obróbka cieplna – pasteryzacja	Metoda ta daje pełną stabilizację osadu i wysoki stopień odkażenia. Stosowana pomiędzy I i II stopniem fermentacji metanowej powoduje usunięcie wszystkich bakterii chorobotwórczych. Stosowana po fermentacji jest mniej skuteczna.

Higienizacja	2. Metoda aktywnej pasteryzacji Bernarda połączona z otrzymywaniem nawozu granulowanego	Gazowy amoniak wprowadzany jest do odwodnionego osadu – o zawartości suchej masy 12÷15% _{os m} – w ilości 4%. W wyniku reakcji egzotermicznej temperatura osadu podnosi się do około 50°C, a wartość pH osiąga 11,6. Po 5÷10 minutach następuje neutralizacja alkalicznego osadu kwasem fosforowym (temp. 65°C).	Unieszkodliwienie bakterii chorobotwórczych. Brak precyzyjnych danych na temat skuteczności odkażenia.
	3. Obróbka chemiczna – stabilizacja wapnem	Wapnowanie jest to proces oddziaływania wapna na osad ściekowy. Wapno stosuje się w postaci wapna palonego oraz wapna hydratyzowanego. Metoda opiera się na egzotermicznej reakcji tlenu wapnia z wodą. Ponadto czynnikiem odkazającym jest alkaliczny odczyn osady po wprowadzeniu wapna (pH powyżej 12).	Oddziaływanie wapnowania na osad ściekowy ma na celu podwyższenie pH do wartości, przy których następuje inaktywacja enzymów i występują zmiany w budowie białek. Osiąganie redukcji patogenów na poziomie log 6, stabilizacja osadu bez ryzyka późniejszego zanieczyszczenia, usunięcie nieprzyjemnego zapachu, niskie koszty inwestycji, niewielka powierzchnia potrzebna pod zabudowę instalacji, wprowadzenie osadu z wapnem do gleby poprawia jej strukturę, zwiększa aktywność mikroorganizmów glebowych.
	4. Obróbka fizyczna - higienizacja radiacją	Stosowanie wiązek przyspieszonych elektronów oraz promieniowanie. Wiązki elektronów stosowane są do wyjaławiania osadów ciekłych, natomiast promieniowanie do ciekłych, odwodnionych i suchych.	Całkowite wyjałowienie osadu.
	5. Obróbka biologiczna – kompostowanie pryzmowe i tunelowe	Proces rozkładu substancji organicznych z wykorzystaniem bakterii tlenowych. Kompostowaniu mogą podlegać różne osady tj.: surowe, przefermentowane, osady mieszane, osady odwodnione, mogą być one w różnym stopniu ustabilizowane. Jedną z metod wspomagającą kompostowania jest dodawanie odpowiednich szczepów bakteryjnych, tzw. preparatów biologicznych w celu przyspieszenia biodegradacji i przemian odpadów organicznych.	Kompostowanie może być skutecznym rozwiązaniem w gospodarce osadowej w małych oczyszczalniach ścieków zastępując procesy stabilizacji zarówno tlenowej jak i beztlenowej oraz końcowe odwodnienie i higienizację osadów • Niski koszt higienizacji • 7 tygodni kompostowania przy temp. 60°C daje gwarancję pełnej likwidacji organizmów chorobotwórczych • Wartościowy produkt końcowy o korzystnej strukturze i właściwościach nawozowych.

Istotnym kierunkiem okazała się także termiczna metoda utylizacji komunalnych osadów ściekowych, zalecana w Krajowym Programie Gospodarki Odpadami. Generuje ona jednak dość wysokie koszty co oznacza, iż ten kierunek utylizacji może być preferowany przede wszystkim przez duże aglomeracje. Można mówić zatem o pewnych brakach w krajowej strategii gospodarowania osadami ściekowymi, np. braku dokumentu strategicznego (Krajowego Programu Gospodarki Osadami Ściekowymi), który nakreśliłby między innymi wizję termicznego i innych sposobów zagospodarowania komunalnych osadów ściekowych w szerszym aspekcie (5).

Tabela 9 przedstawia podsumowanie danych literaturowych na temat potencjalnych sposobów poprawienia jakości sanitarnej osadów ściekowych.

Podsumowanie

Rozwój wiedzy z zakresu zanieczyszczeń i metod uzdatniania komunalnych osadów ściekowych jest szczególnie istotny z uwagi na środowiskowo uzasadnioną konieczność przyrodniczego wykorzystania osadów. Docelowym kierunkiem wykorzystania dobrych jakościowo osadów staje się ich zagospodarowanie w rolnictwie, w procesach rekultywacji terenów zdegradowanych oraz produkcji kompostu i nawozów (4, 6). Powszechne składowanie osadów ściekowych jest niewskazane ze względów środowiskowych (kumulacja toksycznych substancji, które w sposób niekontrolowany przenikają do wód gruntowych i podziemnych) (26, 27) i proceduralnych.

Zebrałe informacje wskazują, że komunalne osady ściekowe charakteryzują się dużym zróżnicowaniem zawartości pierwiastków śladowych i zanieczyszczeń organicznych, przy czym zawartość pierwiastków jest dość dobrze rozpoznana, również w badaniach na poziomie krajowym. Około $\frac{3}{4}$ osadów produkowanych w kraju spełnia obecne wymagania jakościowe dla stosowania osadów w rolnictwie, stanowiąc istotny rezerwuar materii organicznej i składników nawozowych do wykorzystania do nawożenia gleb. Obecne uregulowania prawne praktycznie zabezpieczają gleby przed zanieczyszczeniem potencjalnie toksycznymi pierwiastkami śladowymi ze strony komunalnych osadów ściekowych, o ile osady są stosowane zgodnie z regułami zawartymi w przepisach (dawka, zawartość pierwiastka w osadzie).

Obecne przepisy nie regulują natomiast zawartości zanieczyszczeń organicznych w osadach ściekowych, co powoduje również, że ich poziom nie jest rozpoznany w większej skali, a dostępne informacje są szątkowe i dotyczą pojedynczych osadów. Na większą skalę nie jest badana również jakość sanitarna osadów ściekowych, poza bakteriami *Salmonella*, zarówno pod kątem występowania czynników chorobotwórczych, jak i potencjalnego ryzyka związanego z nimi w przypadku rolniczego stosowania osadów ściekowych.

Wydaje się, że niezbędne są również badania skuteczności poszczególnych przyrodniczych metod dezaktywacji zanieczyszczeń, które dość skutecznie są wprowadzane w remediacji zanieczyszczonych gleb (np. fitodegradacja, bioaugmentacja, itd.), natomiast rzadko są testowane w odniesieniu do osadów ściekowych.

Literatura

1. Alvarez E.A., Mochón M.C., Jiménez Sánchez J.C., Rodríguez M.T.: Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere* 2002, **47**: 765-775.
2. Bauman-Kaszuńska H., Sikorski M.: Charakterystyka ilościowa i jakościowa osadów ściekowych pochodzących z małych oczyszczalni ścieków w powiecie plockim. *Inżynieria Ekologiczna*, 2011, **25**: 20-29.
3. Berti, W.R., Jacobs L.W.: Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. *J. Environ. Qual.*, 1996, **25**: 1025-1032.
4. Bień J.: Osady ściekowe. Teoria i praktyka. Wyd. PCz, Częstochowa 2007.
5. Bień J.: Zagospodarowanie komunalnych osadów ściekowych metodami termicznymi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2012, **15(4)**: 439-449.
6. Bień J., Neczaj E., Worwąg M., Grosser A., Nowak D., Milczarek M., Janik M.: Kierunki zagospodarowania osadów w Polsce po roku 2013. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, **14(4)**: 375-384.
7. Budzińska K., Jurek A., Michalska M., Berleć K., Szejniuk B.: Dynamika zmian mikroflory bakteryjnej w składowanych osadach ściekowych. *Środково-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*, 2009, **2(86)**: 1155-1164.
8. De la Gaurdia M., Morales-Rubio A.: Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge. *Trends in Analytical Chemistry*, 1996, **15(8)**: 311-318.
9. Dudzińska M.R., Czerwiński J.: PCDD/F levels in sewage sludge from MWTP in South-Eastern Poland. *Organohalogen Comp.*, 2002, **57**: 305-308.
10. Dyrektywa 86/278/EWG Rady z dnia 12 czerwca 1986 w sprawie ochrony środowiska, w szczególności gleby, w przypadku wykorzystania w rolnictwie.
11. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/98/WE z dnia 19 listopada 2008r., w sprawie odpadów oraz uchylająca niektóre dyrektywy.
12. Dyrektywa Rady 1999/31/WE z dnia 26 kwietnia 1999r., w sprawie składowania odpadów.
13. Eljarrat E., Caixach J., Rivera J.: Decline in PCDD and PCDF levels in sewage sludges from Catalonia (Spain). *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**: 2493-2498.
14. EUROSTAT. 2015. <http://epp.eurostat.ec.europa.eu>
15. Flis-Bujak M., Baran S., Turski R., Żukowska G.: Przemiany substancji organicznej w glebie użyźnionej osadem ściekowym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 1993, **409**, 59-65.
16. Gawdzik J.: Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2012, **5(1)**: 5-15.
17. Grubel K., Machnicka A.: Oddziaływanie dezintegracji mikrofalowej na osad czynny. *Proceedings of ECOpole*, 2011, **5(1)**: 217-222.
18. GUS, 2010. Rocznik GUS 2010. Ochrona Środowiska, Warszawa 2010.
19. GUS, 2013, <http://www.stat.gov.pl/>
20. Ignatowicz K.: Wykorzystanie niskonakładowych sorbentów do ograniczenia migracji pestycydów z mogilników do środowiska. *Inżynieria Ekologiczna*, 2011, **25**: 44-54.
21. Ignatowicz K., Garlicka K., Breńko T.: Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji. *Inżynieria Ekologiczna*, 2011, **25**: 231-241.

22. K a z a n o w s k a J., S z a c i ł o J.: Analiza jakości osadów ściekowych oraz możliwość ich przyrodniczego wykorzystania. *Acta Agrophysica*, 2012, **19(2)**: 343-353.
23. K a ż m i e r c z u k M.: Metoda izolowania i identyfikacji bakterii *Salmonella* sp. w komunalnych osadach ściekowych. *Ochrona środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2010, **44**: 99-106.
24. K a ż m i e r c z u k M., K a l i s z L.: Bakterie hemolizujące proponowanym wskaźnikiem skuteczności higienizacji wapnem komunalnych osadów ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2010, **42**: 183-191.
25. K e l e s s i d i s A., S t a s i n a k i s A.S.: Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management*, 2012, **32**: 1186-1195.
26. K i j o - K l e c z k o w s k a A., O t w i n o w s k i H., Ś r o d a K.: Properties and production of sewage sludge in Poland with reference to the methods of neutralizing. *Arch. Waste. Manag. Environ. Protect.*, 2012, **14(4)**: 59-78.
27. K ł a p e ć T., C h o l e w a A.: Zagrożenia dla zdrowia związane ze stosowaniem nawozów organicznych i organiczno-mineralnych. *Med. Ogól. Nauk. Zdr.*, 2012, **18 (2)**: 131-136.
28. K ł a p e ć T., S t r o c z y Ń s k a - S i k o r s k a M., G a l i Ń s k a E.: Helminologiczne skażenie środowiska – zagrożeniem zdrowia. *Med. Ogól.*, 2003, **9**: 347-354.
29. K r u t y s z - H u s E., C h m u r a K.: Próby wykorzystania osadów ściekowych w uprawie wierzby krzewiastej dla potrzeb energetycznych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 2008, **528**: 397-403.
30. L a t o s i Ń s k a J., G a w d z i k J.: Mobilność metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych z przykładowych oczyszczalni ścieków Polski centralnej. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, **50**: 20-32.
31. M a c h e r z y Ń s k i B., W ł o d a r c z y k - M a k u ł a M.: Ekstrakcja WWA z osadów wydzielonych ze ścieków koksowniczych. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2011, **14(4)**: 333-343.
32. M a l e j J.: Właściwości osadów ściekowych oraz wybrane sposoby ich unieszkodliwiania i utylizacji. *Środkowo-pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska. Rocznik Ochrona Środowiska*, 2000, **2**: 69-101.
33. M a l i s z e w s k a - K o r d y b a c h B., K l i m k o w i c z - P a w ł a s A., S m r e c z a k B.: Effects of anthropopressure and soil properties on the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the upper layer of soils in selected regions of Poland. *Appl. Geochem.*, 2009, **24**: 1918-1926.
34. M a r c i n k o w s k i T.: Alkaliczna stabilizacja komunalnych osadów ściekowych. *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, 2004, **76(43)**.
35. M a z u r T.: Rozważania o wartości nawozowej osadów ściekowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 1996, **437**: 13-22.
36. Minister Środowiska: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, *Dz.U.* 2015 poz. 257, 2015.
37. Najwyższa Izba Kontroli: Zagospodarowanie osadów powstających w oczyszczalniach ścieków komunalnych w latach 2011-2012. Warszawa, 2013.
38. N o w a k M., K a c p r z a k M., G r o b e l a k A.: Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach re mediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2010, **13(2)**: 121-131.
39. O l e s z e k - K u d ł a k S., G r a b d a M., C z a p l i c k a M., R o s i k - D u l e w s k a C z., S h i b a t a E., T a k a s h i N.: Fate of PCDD/PCDF during mechanical-biological sludge treatment. *Chemosphere*, 2005, **62**: 389-397.

40. Oleszczuk P.: Changes of polycyclic aromatic hydrocarbons during composting of sewage sludges with chosen physico-chemical properties and PAHs content. *Chemosphere*, 2007, **67**: 582-591.
41. Oleszczuk P.: Zanieczyszczenia organiczne w glebach użyźnianych osadami ściekowym Część I. Przegląd Badań. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2007, **14(S1)**: 65-76.
42. Oleszczuk P.: The Tenax fraction of PAHs relates to effects in sewage sludges. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, **72**: 1320-1325.
43. Oleszczuk P., Hale S.E., Lehmann J., Cornelissen G.: Activated carbon and biochar amendments decrease pore-water concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge. *Bioresource Technology*, 2012, **111**: 84-91.
44. Radosz M.: Badania nad możliwością zastosowania mikrofal do higienizacji osadów ściekowych. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2005, **2**: 24-26.
45. Rappe C., Bergek S., Fiedler H., Cooper K.: PCDD and PCDF contamination in catfish feed from Arkansas, USA. *Chemosphere*, 1998, **36**: 2705-2720.
46. Seńczuk W.: Toksykologia współczesna. Wyd. Lekarskie PZWL, Warszawa, 2005.
47. Siebielec G., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B., Terelak H., Koza P., Łysiak M., Gałązka R., Pecio M., Suszek B., Miturski T., Hryńczuk B.: Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa, 2012.
48. Siebielec G., Stuczyński T.: Metale śladowe w komunalnych osadach ściekowych wytwarzanych w Polsce. *Proceedings of ECOpole*, 2008, **2(2)**: 479-484.
49. Szafrank A.: Właściwości oraz przydatność rolnicza gleb pływych i rdzawych Wysoczyzny Kałuszyńskiej. Rozprawy Naukowe i Monografie. Wydawnictwo SGGW, Warszawa, 2000.
50. Stewart A., Harrad S.J., McLachlan M.S., McGrath S.P., Jones K.C.: PCDD/Fs and non o-PCBs in digested UK sewage sludges. *Chemosphere*, 1995, **30**: 51-67.
51. Stuczyński T., Siebielec G., Kukla H.: Badania mechanizmów sorpcji metali ciężkich w osadach ściekowych w różnych warunkach środowiskowych z uwzględnieniem procesów technologicznych oczyszczania ścieków i przeróbki osadów. Raport z realizacji projektu badawczego Nr 6P04G 07020 finansowanego przez KBN, 2004.
52. Sumpter J.P., Johnson A.C.: Lessons from Endocrine Disruption and Their Application to Other Issues Concerning Trace Organics in the Aquatic Environment. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**: 4321-4332.
53. Terelak H., Motowicka-Terelak T., Pondel H., Maliszewska-Kordybach B., Pietruch Cz.: Monitoring chemizmu gleb Polski. Program badań i wyniki wstępne. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska, IUNG Puławy, Warszawa, 1999.
54. Terelak H., Stuczyński T., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybach B., Pietruch Cz.: Monitoring chemizmu gleb ornych Polski w latach 2005-2007. Biblioteka Monitoringu Środowiska, Inspekcja Ochrony Środowiska, Warszawa, 2008.
55. Urbaniak M., 2013. Biodegradation of PCDDs/PCDFs and PCBs. W: Chamy R. I Rosenkranz F., *Biodegradation – Engineering and Technology*. ISBN 978-953-51-1153-5, 73-100.
56. Urbaniak M., Wyrwicka A., Kiedrzyńska E., Staniak S., Gałązka A., Tołoczko W., Siebielec G., 2014. Problematyka przyrodniczego wykorzystania komunalnych osadów ściekowych. *Acta Innovations*, 12: 35-48.

57. Ustawa o odpadach. Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach (Dz. U. z 2013 r. poz. 21, z późn. zm.), 2015.
 58. X i a n g L., C h a n L.C., W o n g J.W.C.: Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria, *Chemosphere*, 2000, 41: 283-287.
 59. Ż u k o w s k a G., F l i s - B u j a k M., B a r a n S.: Wpływ nawożenia osadem ściekowym na substancję organiczną gleby lekkiej pod uprawą wikliny. *Acta Agrophysica*, 2002, **73**: 357-367.
-

Adres do korespondencji:

mgr inż. Sylwia Siebielec
Zakład Mikrobiologii Rolniczej
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel. (81) 47 86 952
email: sstaniak@iung.pulawy.pl

Joanna Bigos

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

PROBLEMATYKA DOTYCZĄCA ZAKAŻEŃ BAKTERIAMI Z RODZAJU
SALMONELLA WYSTĘPUJĄCYCH W ROLNICTWIE*

Słowa kluczowe: nawozy naturalne, pasza, produkcja zwierzęca, *Salmonella*

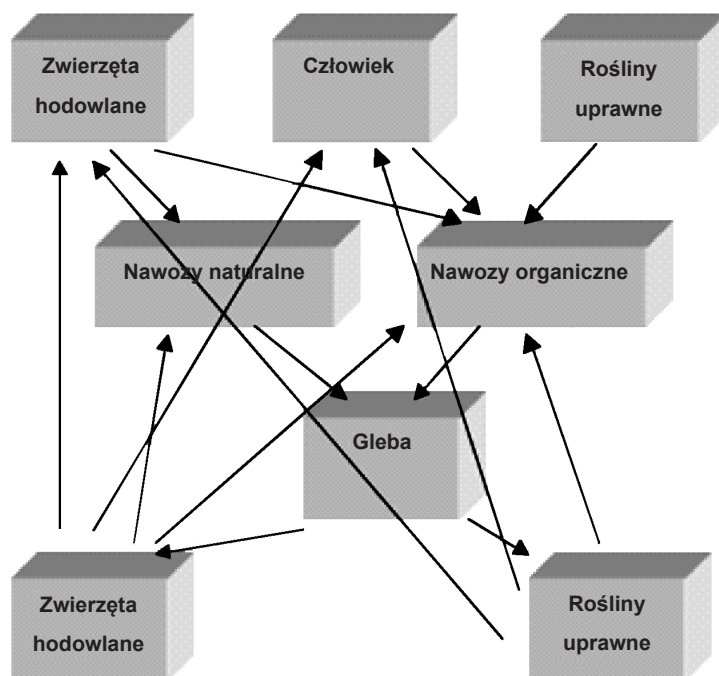
Wstęp

Jednym z istotnych problemów rolnictwa, obok skażenia gleb czy produktów rolnych substancjami chemicznymi, są zakażenia biologiczne, w tym wirusowe, grzybicze i bakteryjne, mogące pojawić się na każdym z etapów produkcji roślinnej oraz zwierzęcej.

Wystąpienie infekcji patogennymi mikroorganizmami na dużą skalę, oprócz zagrożenia sanitarno-epidemiologicznego, może przynieść ogromne straty ekonomiczne. Ze względu na fakt, iż rolnictwo stanowi dużą część gospodarki kraju, problemy występujące w produkcji roślinnej czy zwierzęcej mogą przyczynić się do zachwiania równowagi finansowej państwa.

Zakażenie chorobotwórczymi szczepami bakterii na którymkolwiek z poziomów przemysłu rolniczego stanowi poważne zagrożenie ze względu na możliwość przeniesienia kontaminacji na kolejny szczebel produkcji. Sytuacja zaniechania eliminacji patogenów w procesach obróbki produktów rolnych bądź zaniechania ich zwalczania wśród zwierząt hodowlanych doprowadziłaby do „zamkniętego koła zakażeń” (rys. 1). Dodatkowo istnieje wiele czynników zewnętrznych przyczyniających się do rekonaminacji produktów już po procesach higienizacji.

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 1.5 w programie wieloletnim IUNG-PIB.



Rys. 1. Schemat przedstawiający „zamknięte koło zakażeń” chorobotwórczymi bakteriami na różnych poziomach produkcji rolnej

W obrębie bakterii stanowiących szczególne zagrożenie epidemiologiczne wobec ludzi i zwierząt na uwagę zasługują pałeczki *Salmonella*, charakteryzujące się stosunkowo wysokim poziomem chorobotwórczości oraz szerokim zakresem gospodarzy i nosicieli. Duże znaczenie ma także zdolność tych mikroorganizmów do długotrwałej przeżywalności poza środowiskiem naturalnego bytowania oraz do zachowania przez ten okres zdolności do infekcji.

Wymienione cechy, które można przypisać pałeczkom *Salmonella*, przyczyniły się do wytypowania tych bakterii na organizm wskaźnikowy dla stanu sanitarnego gleby, zwierząt, nawozów i innych produktów rolnych, a ich dopuszczalny poziom w poszczególnych materiałach ustalają normy prawne.

Celem pracy był przegląd dostępnych danych, traktujących o obecności zakażeń bakteriami *Salmonella* na różnych poziomach produkcji rolnej, o przyczynach i skutkach ich występowania, regulacjach prawnych dopuszczenia produktów rolnych do obrotu w kontekście obecności pałeczek *Salmonella* oraz o sposobach eliminacji tych patogenów.

Ogólna charakterystyka bakterii z rodzaju *Salmonella*

Domena:	Prokariota
Królestwo:	Bakterie
Typ:	Protobakterie
Klasa:	Gammaprotobakterie
Rząd:	<i>Enterobacteriales</i>
Rodzina:	<i>Enterobacteriaceae</i>
Rodzaj:	<i>Salmonella</i>

Bakterie *Salmonella* są Gram-ujemnymi pałeczkami wielkości 0,7-1,5 x 2-5 µm, poruszającymi się za pomocą wici. Należą do fakultatywnych beztlenowców, chemoorganotrofów, prowadzących metabolizm tlenowy oraz procesy fermentacyjne. Optymalna temperatura dla ich rozwoju wynosi 37°C. *Salmonella* są bakteriami oksydazo-ujemnymi oraz katalazo-dodatnimi. Produkują siarkowodór, nie hydrolizują mocznika (21). Rosną na podłożu KCN (podłoże Moellera), które jest wybiórczą pożywką stosowaną do sprawdzenia czy mikroorganizm wykazuje wzrost w obecności cyjanku potasu. W skład podłoża wchodzi: pepton, chlorek sodu, fosforan potasu i sodu, cyjanek potasu oraz woda destylowana (28).

Bakterie rodzaju *Salmonella* są chorobotwórcze dla człowieka oraz dla wielu gatunków zwierząt stałocieplnych. Najczęściej powodują zatrucia ograniczone do układu pokarmowego, natomiast w sprzyjających warunkach zdolne są do wywołania salmonellozy narządowej (ropnie, zapalenie stawów, zapalenie opon mózgowo-rdzeniowych) bądź uogólnionej infekcji organizmu gospodarza (posocznica). Rzadko występują zakażenia bezobjawowe, gdzie zainfekowany organizm jest nosicielem pałeczek *Salmonella*, które wydalone są z kałem (30; 42; 10).

Objawy infekcji bakteriami *Salmonella*, w postaci bólu głowy, bólu brzucha, biegunki i wymiotów, występują po 6-8 godzinach od проникnięcia patogenów do organizmu. Osobami najbardziej narażonymi na ostry przebieg infekcji są dzieci poniżej pierwszego roku życia oraz dorośli powyżej 60 roku życia. Zakażenie następuje drogą pokarmową. W zdecydowanej większości przypadków źródłem infekcji jest spożycie skażonej żywności (10). Najbardziej popularnymi źródłami salmonellozy są: wołowina, drób oraz jaja, jednak rezerwuarem bakterii *Salmonella* są również: gleba, osady ściekowe, woda, powietrze (30). Zdarzają się również sytuacje, kiedy do zakażenia dochodzi na drodze „człowiek-człowiek” bądź „zwierzę-człowiek” (10).

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, iż liczba omawianych bakterii konieczna do wywołania infekcji wynosi 10^5 - 10^{10} . Liczba ta nie jest stała, zależy bowiem od szczepu bakterii oraz kondycji fizjologicznej organizmu żywiciela. Natomiast wysokie stężenie mikroorganizmów jest niezbędne do zwalczania kwaśnego środowiska panującego w żołądku oraz do współzawodnictwa z naturalną mikroflorą jelita gospodarza (10).

Skuteczna infekcja bakteriami *Salmonella* wymaga skoordynowanej ekspresji genów kodujących czynniki wirulencji, które umożliwiają inwazję organizmu gospodarza oraz uniknięcie jego układu odpornościowego. *Salmonella* wywołują odpowiedź immunologiczną. Indukcja uogólnionego zakażenia wynika ze zdolności *Salmonella* do przeżycia oraz namnażania się w makrofagach, wraz z którymi bakterie te roznoszone są po całym organizmie żywiciela (42).

Znaczny wzrost liczby zakażeń bakteriami *Salmonella* u ludzi, notowany w ciągu ostatnich dwudziestu lat, ma związek z nagminnymi zaniedbaniami podczas procesu obróbki i obrotu żywnością pochodzenia zwierzęcego, ale także z niedostatecznym zachowaniem higieny w przypadku produkcji i obrotu pasz (33). Sytuacja ta niesie za sobą poważne konsekwencje zdrowotne oraz ekonomiczne. Według Raportu Europejskiego Urzędu do spraw Bezpieczeństwa Żywności z 2008 roku, salmonelloza w krajach członkowskich Unii Europejskiej jest drugą pod względem liczby potwierdzonych przypadków infekcji chorobą odzwierzęcą (44). O zagrożeniu jakie stanowią bakterie *Salmonella* świadczy również fakt ich widnienia na liście mikroorganizmów wykorzystanych w postaci broni biologicznej przez grupy bioterrorystyczne (27).

***Salmonella* jako problem w produkcji zwierzęcej**

Głównym źródłem salmonellozy wśród ludzi jest spożycie pokarmu pochodzenia zwierzęcego, szczególnie drobiu, który jest przodującym rezerwuarem pałeczek *Salmonella*.

Niektóre spośród serotypów pałeczek *Salmonella* zakażają w sposób specyficzny tylko jednego gospodarza. Należą do nich m.in. *S. Dublin* – chorobotwórcza dla bydła, *S. Choleraesuis* – zakażająca trzodę chlewną oraz *S. Gallinarum* i *S. Pullorum* – odpowiedzialne za infekcje wśród drobiu. Inne, przede wszystkim *S. Enteritidis* i *S. Typhimurium*, są chorobotwórcze dla różnych zwierząt stałocieplnych jak również dla człowieka. Właśnie te dwa serotypy *Salmonella* wydają się być najbardziej znaczące w zakażeniach pokarmowych (34; 30). Według niektórych autorów wszystkie serotypy *Salmonella* należy uznać za potencjalnie chorobotwórcze dla człowieka i zwierząt (7).

Czynniki odpowiedzialne za wzrost liczby zachorowań wśród zwierząt gospodarskich

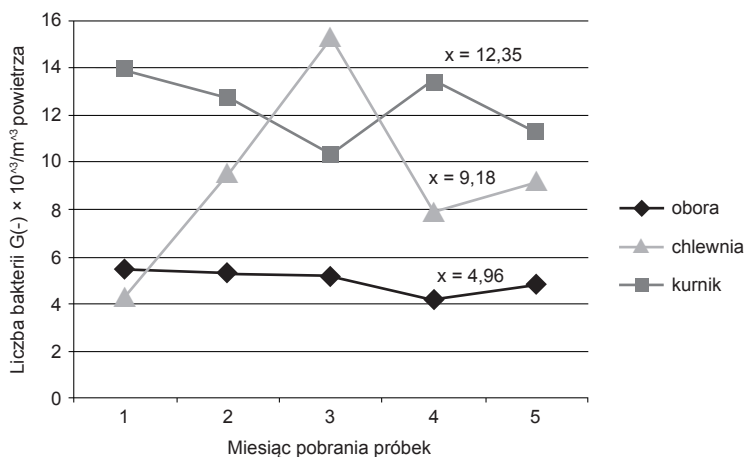
Jak podaje Krajowy Program zwalczania niektórych serotypów *Salmonella* w stadach brojlerów gatunku kura (*Gallus gallus*) wdrożony w 2009 roku, z analiz prowadzonych na terenie Polski w latach 2005-2006, dotyczących 383 gospodarstw posiadających powyżej 5000 brojlerów gatunku kura wynika, że procent stad hodowlanych zakażonych pałeczkami *Salmonella* wynosił 58,7 (od 37,5% w województwie podlaskim do 77,3% w województwie lubelskim). Ok 56% infekcji *Salmonella* powoduje *S. Enteritidis* (50). Szczep ten jest szczególnie niebezpieczny ze względu na zdolność zakażenia jajników. Skutkuje to przedo-

staniem się patogenów do jaj, z których infekcja przenoszona jest na pisklęta, a te z kolei są źródłem infekcji jaj i produktów jajecznych (30).

Za wzrost liczby zakażeń bakteriami *Salmonella* odpowiedzialna jest między innymi intensyfikacja hodowli zwierząt. Na małym obszarze gromadzona jest zbyt duża liczba osobników, co sprzyja obniżeniu odporności organizmu oraz zakażeniom krzyżowym (38).

Kolejną przyczyną zakażeń wśród zwierząt hodowlanych jest niepełne odizolowanie miejsca hodowli od środowiska zewnętrznego, co umożliwia ich kontakt ze zwierzętami dziko żyjącymi będącymi nosicielami *Salmonella* (ptaki, lisy, gryzonie) (38). Wrotami dostępu chorobotwórczych bakterii do pomieszczeń gospodarskich jest również wymiana powietrza poprzez kanały wentylacyjne (16).

Istotnym czynnikiem wpływającym na szerzenie się infekcji wśród zwierząt jest stan sanitarny miejsca ich hodowli. Badania prowadzone w pomieszczeniach gospodarczych przeznaczonych dla różnych gatunków zwierząt wskazują na obecność najwyższej liczby Gram-ujemnych drobnoustrojów w kurnikach (rys. 2.); (3).



Rys. 2. Liczebność bakterii G(-) w powietrzu różnych pomieszczeń gospodarczych (litera x wyraża wartość średnią), na podst. Bakutis i in., 2004 (3)

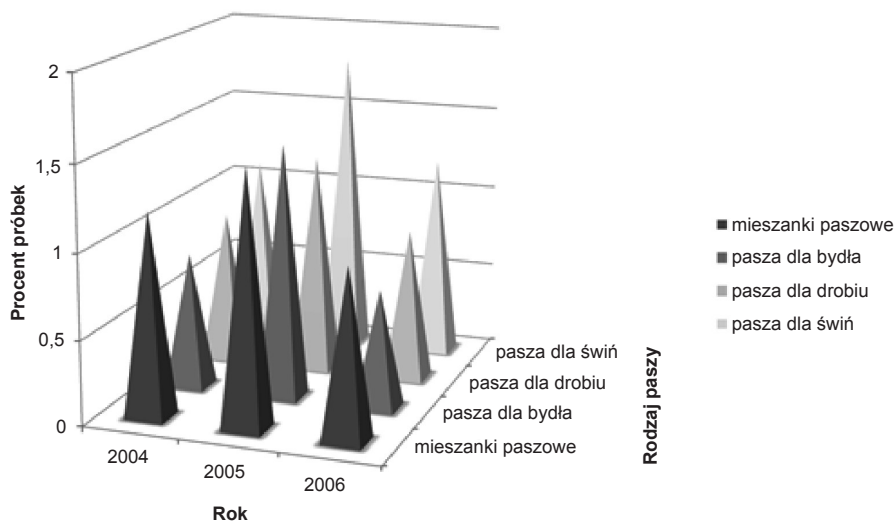
Doświadczenia wykonywane w pomieszczeniach drobiarskich sugerują, że na liczebność i aktywność mikroorganizmów mają wpływ takie czynniki jak temperatura, wilgotność, pH i okres użytkowania ściółki, a także właściwości fizykochemiczne powietrza (19; 60). Monitoring stanu sanitarnego ściółki (którą stanowiła cięta słoma) podczas pięciu tygodni odchowu kurcząt, prowadzony przez Witkowską i in. pozwolił na stwierdzenie najwyższego stężenia drobnoustrojów pod koniec odchowu. Miało to związek z nagromadzeniem ptasich odchodów i ze zmianami właściwości podłoża (m.in. wilgotności względnej, pH, stężenia amoniaku); (60). Wśród drobnoustrojów

ustrojów bytujących w kurnikach najczęściej stwierdza się obecność bakterii z rodzaju *Salmonella*, *Pseudomonas*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus*, *Streptococcus*, *Micrococcus* i *Corynebacterium*, w obrębie których występują szczepy chorobotwórcze (16). Nieodpowiedni stan sanitarny pomieszczeń dla zwierząt gospodarskich stwarza zagrożenie środowiskowe i epidemiologiczne, dlatego ważny aspekt stanowi sprawny monitoring oraz ograniczenie występowania bakterii w środowisku bytowania zwierząt. Należy zwrócić uwagę na fakt, iż u zwierząt zakażenie bakteriami *Salmonella* bywa bezobjawowe, kiedy to występuje jedynie nosicielstwo, a patogeny wydalone są wraz z kałem stanowiącym źródło kolejnych zakażeń (30). Brak widocznych objawów choroby może być przyczyną zaniedbania ze strony hodowcy.

Jednak głównym czynnikiem mającym wpływ na powszechne występowanie bakterii *Salmonella* wśród zwierząt gospodarskich jest jakość mikrobiologiczna wody i pasz.

Pasza jako wektor zakażeń *Salmonella*

Znaczenie pasz jako źródła *Salmonella* wydaje się być istotne ze względu na częstotliwość wykrywania w nich tych drobnoustrojów oraz obecny poziom ich produkcji (33). Wielkość przemysłowej produkcji pasz w Polsce oscyluje w granicach 5-8 mln ton rocznie. Biorąc pod uwagę pasze wytwarzane przez hodowców, łączna masa produkowanych pasz wzrasta do 16 mln ton rocznie (32). Według badań przeprowadzonych w latach 2004-2006 przez Kwiatek i in., poziom produktów paszowych zanieczyszczonych pałeczkami *Salmonella* wynosił 0-1,8% (rys. 3); (33).



Rys. 3. Częstotliwość występowania bakterii z rodzaju *Salmonella* w różnych rodzajach paszy. Do badań pobrano: 8539 próbek w 2004 roku, 6915 próbek w 2005 roku i 8819 próbek w 2006 roku (na podst. Kwiatek i in., 2008 (33); zmodyfikowano)

Bakterie *Salmonella* zakażające rośliny i ziarno mają bezpośredni wpływ na infekcje wśród zwierząt (36). Istnieją doniesienia o udowodnionych zakażeniach występujących wśród zwierząt hodowlanych po spożyciu pokarmu będącego rezerwuarem *Salmonella*. Obecność *S. Mbandaka* została stwierdzona u bydła po spożyciu zainfekowanej paszy złożonej z tłuszczów roślinnych, ziaren i słomy (25). Również wśród brojlerów kurzych obserwowano zwiększoną śmiertelność po spożyciu przez nie zakażonego ziarna (2).

Według Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady nr 2160/2003 kraje członkowskie UE mają obowiązek zwalczania bakterii *Salmonella* u zwierząt, w paszach i żywności pochodzenia zwierzęcego (46). Natomiast Krajowy Plan Kontroli Pasz wdrożony w 2007 roku nakłada obowiązek regularnej inspekcji w kierunku *Salmonella* (5). Według obecnych kryteriów oceny jakości, nie dopuszcza się obecności pałeczek *Salmonella* w 25 g paszy (46).

Ryzyko kontaminacji pasz występuje podczas wzrostu i zbiorów roślin, ich obróbki oraz przechowywania (36). Jak podaje Zielińska i in., źródłem zakażenia pasz, których 50-100% składu stanowią trwałe użytki zielone, jest nawożenie runi łąkowej nawozami organicznymi (obornik, gnojówka, gnojowica), które podnoszą walory smakowe i pokarmowe paszy, są jednak niebezpieczne ze względu na wysoką aktywność mikrobiologiczną (64).

Wzbogacenie wartości żywnościowych, walorów smakowych, czy strawności paszy może również mieć miejsce po etapie zbioru roślin. W tym celu substraty paszowe poddawane są procesom fizycznym i chemicznym (38; 36). Ważnym z punktu ekonomicznego procesem jest granulacja pasz, zmniejszająca ich objętość i koszty przechowywania. Procesy hydrotermiczne występujące podczas granulacji, przy okazji pozwalają na eliminację pałeczek *Salmonella* (24; 56). Według wyników badań prowadzonych przez Jones i in., po procesie granulacji następuje 82% redukcja liczebności *Salmonella* (24). Wyniki badań uzyskane przez innych naukowców wykazały, że pasza dla drobiu rozdrabniana przez hodowców była dużo częściej zakażona pałeczkami *Salmonella* (21%) w porównaniu do paszy granulowanej (1,4%); (56). Niestety istotną kwestią jest rekontaminacja paszy podczas procesów następujących już po granulacji, a mianowicie w trakcie mieszania, transportu czy składowania. Whyte i in. donoszą o zakażeniu bakteriami *Salmonella* 33,3% przebadanych próbek pyłu pobranych z mieszalni pasz oraz 57,1% próbek pochodzących z pojazdów transportujących (58). Duże zagrożenie podczas przechowywania paszy stwarza możliwość dostępu do produktów żywnościowych dziko żyjących organizmów zwierzęcych będących nosicielami *Salmonella*. Wśród ssaków należą do nich m.in.: szczury, myszy, nietoperze (36). W grupie nosicieli nie należących do gromady ssaków można wyróżnić ropuchy, żaby, jaszczurki i ptaki (13; 26). Ryzyko infekcji produktów żywnościowych stanowią również owady, w szczególności karaluchy (36; 13). Natomiast dla zdolności bakterii do przeżywalności w przechowywanej paszy duże znaczenie ma temperatura, wilgotność, odczyn środowiska (59; 36) oraz różne źródła

i różne stężenia białka (17). W temperaturze 25°C pałeczki *Salmonella* są zdolne do przeżycia 16 miesięcy, natomiast w temperaturze 11°C co najmniej 18 miesięcy (59). Jeżeli chodzi o wilgotność to podwyższenie jej poziomu negatywnie wpływa na przeżywalność *Salmonella* poza zakresem wartości optymalnym dla wzrostu tych bakterii (36). Natomiast zakwaszanie pasz poprzez wprowadzanie preparatów zawierających szczepy bakterii fermentacji mlekowej (kiszenie pasz) hamuje rozwój mikroorganizmów patogennych, w tym *Salmonella* (16).

Jeżeli chodzi o obróbkę paszy, udowodniono, że ma ona również pośredni wpływ na zdolność bakterii *Salmonella* do przeżycia w przewodach pokarmowych zwierząt. M i k e l s e n i in., na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzili, że granulacja paszy ma znaczenie dla możliwości rozmnażania *S. Typhimurium* w przewodzie pokarmowym świń. Według badaczy, znaczne rozdrobnienie paszy sprzyja przeżywalności *Salmonella* w porównaniu do granulatu o większych rozmiarach cząstek (37).

W celu ograniczenia szczyrzenia się salmonellozy wśród zwierząt i zoonozy wśród ludzi narażonych na kontakt z produktami żywnościowymi pochodzenia zwierzęcego należy usprawnić procesy monitoringu kontaminacji paszy oraz pomieszczeń gospodarczych, a także infekcji wśród zwierząt hodowlanych. Ważne jest również usprawnianie metod detekcji patogenów.

***Salmonella* w nawozach naturalnych**

Celem stosowania nawozów jest dostarczenie roślinom niezbędnych substancji pokarmowych, bądź poprawa żyzności gleb. Źródłem nawozów naturalnych są odchody zwierząt gospodarskich. Obok nich wyróżnia się także nawozy organiczne, których podstawą produkcji są substancje organiczne, pozyskiwane z odpadów pochodzenia roślinnego (liście, trawy, trociny) i zwierzęcego (mocz, kał), kompostów, wermikompostów oraz osadów ściekowych, będących ubocznym produktem oczyszczania ścieków. Stosowanie nawozów organicznych w rolnictwie, szczególnie tych bazujących na osadach ściekowych, stanowi poważne zagrożenie dla środowiska oraz dla zdrowia ludzi i zwierząt (55).

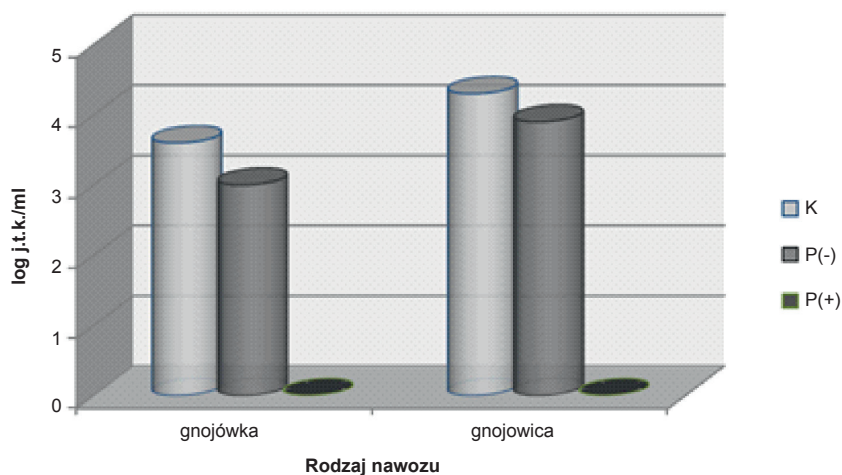
Problematyka występowania *Salmonella* w nawozach naturalnych pochodzenia zwierzęcego

Nawozy naturalne, w tym gnojówka, gnojowica i obornik są doskonałym źródłem wzbogacania produkcji roślinnej, szczególnie w gospodarstwach ekologicznych. Wśród zalet ich stosowania można wymienić: poprawę żyzności i struktury gleby, dostarczanie składników odżywczych niezbędnych dla roślin, zwiększenie zawartości substancji organicznej w glebie czy buforowanie odczynu gleby (23). Jest to także łatwo dostępny sposób zagospodarowania odchodów zwierząt. Jednak stosowanie wyżej wymienionych nawozów stanowi pewne zagrożenie ze względu na wysoką aktywność biologiczną (11). Mogą być one źródłem mikroorganizmów saprofitycz-

nych jak również patogennych bakterii, grzybów, wirusów, a także jaj pasożytów. Niewłaściwe metody higienizacji nawozów organicznych mogą prowadzić do zakażenia gleb, roślin uprawnych, a w konsekwencji mogą stać się źródłem zagrożenia epidemiologicznego dla ludzi i zwierząt (1). Wysoce prawdopodobna jest sytuacja zakażenia bakteriami fekalnymi zielonek przeznaczonych na pasze, pochodzących z gleb nawożonych nie do końca przefermentowaną gnojówką bądź gnojowicą. Ryzyko stanowią szczególnie nawozy pochodzące od zwierząt chorych, w tym bezobjawowo (20). Jak podaje Zielińska i in., w próbkach runi łąkowej, którą zbierano z użytków zielonych nawożonych gnojówką, lub gnojowicą, wykrywano bakterie z rodzaju *Salmonella*, podczas gdy ich obecności nie stwierdzano w przypadku użytków nienawożonych (64).

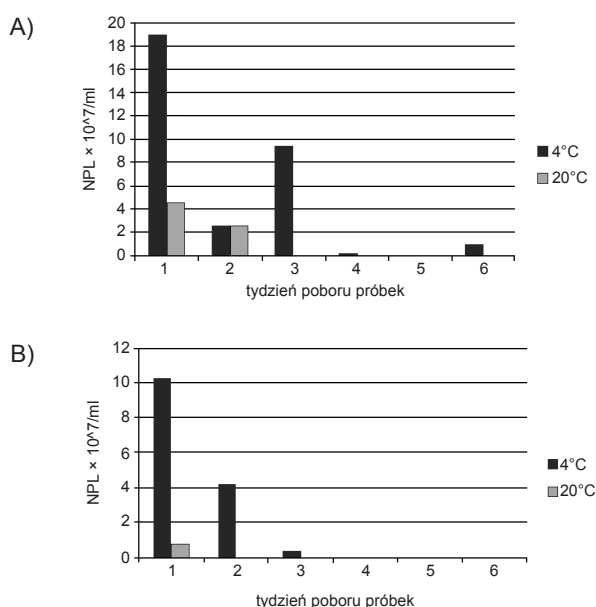
Według Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, w nawozach organicznych i organiczno-mineralnych nie mogą występować bakterie z rodzaju *Salmonella* (47).

Jednym ze sposobów eliminacji bakterii *Salmonella*, zarówno z gnojówki, jak i gnojowicy, jest stosowanie preparatów zawierających szczepy bakterii fermentacji mlekowej. Według Zielińskiej i in., dziesięciodniowa inkubacja nawozu pochodzącego od bydła z kulturą starterową bakterii *Lactobacillus* (według wytycznych Rozporządzenia Rady WE nr 834/2007 wyizolowanych ze środowiska naturalnego (49) w temperaturze pokojowej pozwala na zupełne usunięcie pałeczek *Salmonella* (64); (rys. 4). Wzrost patogenów hamowany jest prawdopodobnie poprzez produkcję przez bakterie fermentacji mlekowej specyficznych metabolitów (m.in.: bakteriocyn, kwasu mlekowego, reuteryny); (16).



Rys. 4. Wpływ preparatu zawierającego bakterie fermentacji mlekowej na liczebność bakterii z rodzaju *Salmonella* w nawozach organicznych po okresie 10-dniowej inkubacji (K – próba kontrolna, P(-) – inkubacja bez dodatku preparatu, P(+) – inkubacja z dodatkiem preparatu; na podst. Zielińska i in., 2011, zmodyfikowano (64)

Na przeżywalność bakterii z rodzaju *Salmonella* w nawozach organicznych mają również wpływ warunki fizykochemiczne ich przechowywania. Wyniki badań prowadzonych nad wpływem temperatury składowania nawozów na liczebność bakterii różnych serotypów *Salmonella* wskazują wzrost ograniczenia ich rozmnażania wraz z podwyższeniem temperatury środowiska ich bytowania (rys. 5.); (52; 1; 43). Według Szejn i in., teoretyczny średni okres przeżycia pałeczek *Salmonella* Enteritidis w gnojowicy świńskiej składowanej w temperaturze 4°C wynosi 10,7 tygodni, natomiast w temperaturze 20°C czas ten nie przekracza 4,5 tygodnia (52). Z kolei Arrus i in. wykazali, iż redukcja *Salmonella* o 1 log w 37°C trwa 2 dni, w 25°C – 20 dni, natomiast w 4°C – 60 dni (1).



Rys. 5. Zmiany liczebności pałeczek *Salmonella* Typhimurium (A) i *Salmonella* Enteritidis (B) w trakcie składowania gnojowicy świńskiej w 4°C i 20°C (na podst. Olszewska i Skowron, 2013 (A) (43); Szejniuk i in., 2011 (B); zmodyfikowano (52).

Znacznie krótszy okres przeżywalności pałeczek *Salmonella* w nawozie organicznym przechowywanym w temperaturze 20°C w porównaniu do gnojowicy składowanej w temperaturze 4°C najprawdopodobniej jest wynikiem antagonistycznego działania wobec bakterii chorobotwórczych naturalnych mikroorganizmów, których wzmożony rozwój występuje w wyższej temperaturze (6). Patogenne bakterie przegrywają w tej sytuacji podczas rywalizacji o środowisko do życia oraz substancje pokarmowe.

Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych będących potencjalnym źródłem bakterii *Salmonella*

Alternatywą dla nawozów naturalnych pochodzenia zwierzęcego może być wykorzystanie jako nawozu substancji organicznych znajdujących się w osadach ściekowych, będących produktem ubocznym w procesie oczyszczania ścieków (53). Stosowanie unieszkodliwionych osadów ściekowych w formie nawozu jest aspektem budzącym pewne kontrowersje. Z jednej strony jest to idealne ulokowanie pozostałości oczyszczania ścieków i zapobiega ich składowaniu czy spalaniu, chroniąc przy tym środowisko naturalne (39). Dodatkowo osady posiadają skuteczną aktywność glebotwórczą, która przy wprowadzeniu osadu do powierzchniowych warstw gruntu nadaje mu właściwości charakterystyczne dla gleb urodzajnych (53). Glebotwórcze działanie ma związek głównie z wysoką aktywnością mikrobiologiczną osadów, związaną z obecnością w nich dużej ilości materii organicznej (39). Natomiast obecne w nich składniki mineralne, m.in. azot, fosfor, potas, magnez czy wapń (39) stanowią źródło pokarmowe dla roślin (53).

Ograniczeniem dla przyrodniczego wykorzystania osadów ściekowych jest fakt, że stanowią one pewne zagrożenie sanitarno-epidemiologiczne (53). W osadach ściekowych znajdują się wirusy, bakterie (głównie *E. coli*, *Salmonella spp.*, *Yersinia enterocolitica*, *Clostridium botulinum*, *Vibrio cholerae*, *Mycobacterium tuberculosis*, *Bacillus anthracis*, *Listeria monocytogenes*, *Leptospira* (9; 7), *Shigella spp.*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Clostridium perfringens* (52), grzyby, oraz jaja helmintów. Dużą ich część stanowią organizmy patogenne dla zwierząt i człowieka (7). Pomimo tego, iż ścieki czy osady ściekowe nie są naturalnym środowiskiem życia chorobotwórczych mikroorganizmów, to bakterie są w stanie w nich przetrwać i zachować stan wirulencji przez okres nawet do kilku miesięcy (39). Większość publikacji na temat stanu sanitarnego surowych osadów ściekowych donosi o obecności pałeczek *Salmonella* w 100% badanych próbek.

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych warunkiem ich stosowania w rolnictwie rozumianym jako „uprawa wszystkich płodów rolnych wprowadzanych do obrotu handlowego, włączając w to uprawy przeznaczone do produkcji pasz” oraz dla rekultywacji terenów, „w tym na cele rolne”, pod względem sanitarno-epidemiologicznym, jest brak obecności bakterii z rodzaju *Salmonella* w 100 g osadów. Osady nie mogą być też stosowane w okresie wegetacji roślin, jeśli te uprawiane są w celu bezpośredniego spożycia przez ludzi (48).

Charakterystyka osadów ściekowych pod względem sanitarnym zależna jest od wielu czynników, m.in. od standardu życia i stanu zdrowia osób zasiedlających dany obszar, od obecności na danym terenie rzeźni lub ośrodków przemysłowych, ale również od metod obróbki jakim poddawane są osady w celu ich unieszkodliwienia (54).

Wśród metod unieszkodliwiania osadów ściekowych należy wyróżnić: składowanie w lagunach (7), kompostowanie (63) i wapnowanie (12).

Kompostowanie

Kompostowanie jest to naturalny proces rozkładu substancji organicznej przez bakterie tlenowe, prowadzony w kontrolowanych warunkach, przy odpowiedniej wartości temperatury i pH. Produkt mechanizmu kompostowania stanowi bogate źródło substancji odżywczych dla roślin oraz próchnicy, natomiast rozwój mikroorganizmów odpowiedzialnych za ten proces, a także znaczny wzrost temperatury oraz pH wpływa na zahamowanie wzrostu bakterii patogennych (22). Według wyników badań prowadzonych przez Wolną-Maruwkę i in. kompostowanie osadu ściekowego pozwala na całkowitą eliminację bakterii z rodziny *Enterobacteriaceae*, co jest skutkiem osiągnięcia w fazie termofilnej wartości temperatury powyżej 70°C i pH 8-9 (63).

Wapnowanie

Higienizacja osadów ściekowych poprzez wapnowanie to metoda polegająca na reakcji wapna palonego z wodą zawartą w osadzie w jednorodnej mieszaninie CaO z osadem ściekowym przez 15-20 minut. W wyniku egzotermicznej reakcji hydratacji tlenku wapnia następuje pochłonięcie przez nie 32% wody. Wzrost temperatury mieszaniny (zwykle przekracza 60°C) skutkuje odparowaniem części wody i wzrostem suchej masy osadu. Dodatkowo, procesowi towarzyszy podwyższenie pH mieszaniny do poziomu przekraczającego 12 (31; 12). Do unieszkodliwiania osadów o niskiej zawartości suchej masy (2-4%) zwykle stosuje się mleko wapienne powstające poprzez rozpuszczenie w wodzie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (wapno gaszone) do końcowego stężenia 5-10%. Aktywność tego produktu prowadzi do wzrostu wartości pH, natomiast ze względu na brak reakcji egzotermicznej, nie powoduje wzrostu temperatury (31). Wśród korzyści wynikających ze stosowania wapnowania osadów ściekowych z wykorzystaniem CaO, które spośród dwóch opisanych metod jest skuteczniejsze, istotną z punktu widzenia mikrobiologicznego jest redukcja bakterii chorobotwórczych na poziomie log 6 (12).

Składowanie w lagunach

Składowanie jest najprostszą i najtańszą formą zagospodarowania osadów ściekowych przed ich rolniczym wykorzystaniem. Jednak wydaje się, iż nie jest to skuteczna metoda pod względem eliminacji chorobotwórczych drobnoustrojów. Jak wskazują badania, spadek liczebności pałeczek *Salmonella* następuje dopiero po rocznym okresie magazynowania. Biorąc pod uwagę często stosowaną w przypadku małych oczyszczalni praktykę jedno- lub dwumiesięcznego okresu składowania osadów, po którym wprowadzane są do środowiska naturalnego, można stwierdzić, że osady poddane metodzie higienizacji jaką stanowi składowanie osadów w lagunach nie spełniają norm wymaganych dla ich rolniczego użytkowania (7). Jak podaje Biedrzycka, nawet w osadach badanych po 30 latach składowania wykryto pałeczki *Salmonella* (4).

Analizując publikowane dane można stwierdzić, iż stosowanie osadów ściekowych jak również obornika, gnojówki czy gnojowicy w formie nawozu nie stwarza

zagrożenia higieniczno-epidemiologicznego pod warunkiem skutecznego procesu ich unieszkodliwiania, rozumianego jako zupełna eliminacja bakterii chorobotwórczych i potencjalnie chorobotwórczych. Dodatkowo za praktyką wykorzystywania naturalnych nawozów organicznych przemawia aspekt ochrony środowiska.

Bakterie *Salmonella* jako wskaźnik w ocenie stanu sanitarnego środowiska glebowego

Środowisko glebowe jest najbardziej zróżnicowanym, aktywnym i wrażliwym ekosystemem, dlatego też może z powodzeniem służyć jako wskaźnik jakości ogółu środowiska przyrodniczego. Gleba jest rezerwuarem mikroorganizmów saprofitycznych, będących neutralnymi dla ludzi i zwierząt, ale mogą znajdować się w niej również drobnoustroje patogenne, dla których gleba nie jest naturalnym środowiskiem bytowania, jednak dostają się do niej wraz z wydalaminami człowieka i zwierząt, opisanymi powyżej nawozami organicznymi (w tym z osadami ściekowymi) lub pochodzą z obiektów gospodarki komunalnej – oczyszczalni ścieków, wysypisk śmieci (30). Stwierdzono również, iż ilość i jakość mikroorganizmów chorobotwórczych w glebie skorelowana jest ze skażeniem mikrobiologicznym powietrza (15).

Gleba będąca źródłem zjadliwych szczepów bakterii stanowi zagrożenie epidemiologiczne, szczególnie dla zwierząt mających z nią częsty kontakt, ale również dla człowieka, który bezpośrednio styka się z glebą bądź ma kontakt z żywnością pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego, w wyniku czego zaraża się pośrednio ze źródła infekcji jakim jest gleba (30). W literaturze można znaleźć przykłady opisów takich epidemii. W Darmstadt (Niemcy) zarejestrowano salmonellozę u 89% mieszkańców, natomiast w Stuttgarcie (Niemcy) opisano epidemię duru brzuszego, której ofiarą padło ponad 600 osób, wśród których 10 zmarło. Źródłem zachorowań w obu przypadkach było spożycie warzyw uprawianych w glebach nawożonych osadami ściekowymi (29).

Jednym z głównych wskaźników stanu sanitarnego środowiska glebowego jest monitoring występowania pałeczek z rodzaju *Salmonella*. Przy określeniu mikroorganizmu wskaźnikowego kierowano się szczególnie dwiema cechami charakterystycznymi dla *Salmonella*: (a) wysoka patogenność dla ludzi i zwierząt, (b) stosunkowo długi okres przeżywalności w glebie (15).

Na okres zdolności do przetrwania bakterii w środowisku glebowym ma wpływ wiele czynników: temperatura, pH i wilgotność otoczenia, dostępność składników odżywczych, rodzaj gleby, serotyp bakterii, jak również występowanie bakteriofagów, czy mikroorganizmów antagonistycznych (*E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*); (30).

Strzałkowski i Kopczewski wykazali, że w glebie, do której pałeczki *Salmonella* zostały wprowadzone eksperymentalnie, czas ich przeżywalności uzależniony jest od serotypu. *S. Enteritidis* przetrwała 451 dni, *S. Typhimurium* – 321 dni, natomiast *S. Choleraesuis* – 257 dni (51). Z kolei Stroczyńska-Sikorska i in.

dowodili zależności przeżycia *Salmonella* od rodzaju gleby i warunków klimatycznych otoczenia. Według wyników badań prowadzonych przez wymienionych naukowców *S. Enteritidis* w porze letniej, w piasku słabo-gliniastym przeżywa 59 dni, natomiast w okresie jesienno-zimowym, w glebie lessowej – 185 dni (30). K ł a p e ć i C h o - l e w a podają, że okres przeżycia organizmów chorobotwórczych w glebie może wynosić nawet do 10 lat (29).

Jak już wspomniano, jednym ze źródeł drobnoustrojów chorobotwórczych w glebie są ścieki odprowadzane do wód powierzchniowych. Występowanie w nieodpowiednio oczyszczonych ściekach pałeczek *Salmonella* stwarza zagrożenie skażenia środowiska naturalnego, a przede wszystkim wód i gleb. Niestety doniesienia na temat jakości mikrobiologicznej oczyszczonych ścieków są niepokojące. Testy na obecność pałeczek *Salmonella*, którym poddano surowe ścieki, wykazały pozytywny wynik w 70% pobranych próbek. W następstwie procesu mechanicznego i biologicznego oczyszczania ścieków odsetek próbek zakażonych *Salmonella* obniżył się do 28%, natomiast w przypadku ścieków, które przeszły cały proces oczyszczania, 10% nadal stanowiły próbki charakteryzujące się obecnością *Salmonella*. Konsekwencją takiego stanu rzeczy jest bezpośrednie skażenie wód (30% próbek wody pobranych z Zatoki Puckiej i Gdańskiej wykazało obecność pałeczek *Salmonella*), a następnie infekcja gleb, roślin, zwierząt i człowieka (8).

Zwalczanie zakażeń bakteriami *Salmonella* z wykorzystaniem bakteriofagów

Bakteriofagi należą do wirusów, których gospodarzami są bakterie. W dosłownym tłumaczeniu można nazwać je „zjadaczami bakterii” (45). Antybakteryjna aktywność bakteriofagów została odkryta na początku XX wieku, natomiast niedługo później zaczęto wykorzystywać je do leczenia zakażeń bakteryjnych.

Przewagą bakteriofagów w stosunku do antybiotyków jest ich przynależność do organizmów żywych, które charakteryzują się zmiennością mutacyjną, dzięki czemu mogą ewoluować wraz ze swoim gospodarzem i nie tracić możliwości jego infekcji. Na skutek ewolucji prawdopodobnie każdy szczep bakterii może być gospodarzem swoistych bakteriofagów. Z kolei poznanie sekwencji genomów fagowych pozwala na wprowadzenie w nich zmian skutkujących wzrostem skuteczności fagoterapii (35).

Kolejną zaletą terapii fagowej jest brak skutków ubocznych występujących przy podawaniu antybiotyków. Bakteriofagi są nieaktywne w stosunku do komórek eukariotycznych. Istotnym czynnikiem jest również wysoka specyficzność bakteriofagów w stosunku do konkretnych bakterii. Nie dochodzi do zniszczenia dużej części mikroflory organizmu, co ma miejsce w przypadku antybiotykoterapii, prowadzącej często do kolejnych zakażeń bakteryjnych lub grzybiczych (61). W przypadku stosowania preparatów fagowych w procesach produkcji żywności nie obserwuje się ich oddziaływania na naturalną florę bakteryjną czy kultury fermentujące. Ze względu na fakt powszechnego występowania bakteriofagów w środowisku naturalnym, ich

źródło można nazwać „niewyczerpalnym” (18). Izolacja bakteriofagów z przewodu pokarmowego bądź paszy może zapewnić ich przeżywalność w danym środowisku w przypadku ich zastosowania w celu likwidacji zakażenia (36).

Ze względu na drogę przebiegu infekcji w komórce bakteryjnej bakteriofagi można podzielić na fagi lizogenne (łagodne) i fagi obligatoryjnie lityczne (zjadliwe, wirulentne). Fagi zjadliwe charakteryzuje możliwość rozwoju podczas infekcji komórki bakteryjnej wyłącznie w cyklu litycznym, skutkującym rozpadem komórki gospodarza. Natomiast fagi łagodne mogą wykorzystywać drugą, alternatywną strategię namnażania – egzystują w komórce gospodarza w formie profaga, w postaci niskokopijnego plazmidu, bądź też fragmentu DNA wbudowanego do bakteryjnego genomu. Materiał genetyczny bakteriofaga ulega replikacji w każdym cyklu podziałowym komórki gospodarza. W momencie odblokowania transkrypcji genów związanych z rozwojem litycznym, następuje zniesienie stanu lizogenii, i fagi „łagodne” mogą lizować komórkę gospodarza (35; 41).

Ze względu na strategię rozwoju, w celu zwalczania zakażeń bakteryjnych skuteczne może być wykorzystanie jedynie bakteriofagów wirulentnych, w przypadku których w wyniku infekcji komórki bakteryjnej zawsze dochodzi do ekspresji ich materiału genetycznego, skutkującej lizą komórki (18).

Preparaty bakteriofagowe mogą być stosowane zarówno do zwalczania infekcji bakteryjnych wśród zwierząt gospodarczych, jak i w celu eliminacji zakażenia patogenymi mikroorganizmami paszy czy nawozów naturalnych bądź produktów żywnościowych pochodzenia zwierzęcego.

Udowodniono, iż doustne podanie bakteriofagów w odpowiedniej dawce w przypadku infekcji *Salmonella* wśród brojlerów kurzych spowodowało znaczną redukcję liczebności bakterii w porównaniu do kontroli. Jednak mimo prowadzenia terapii przez okres 3 tygodni, nie udało się uzyskać całkowitej eliminacji patogenów (14).

Whitchard i in. opisują proces eliminacji *Salmonella* Typhimurium podczas produkcji drobiowych frankfurtek. Według otrzymanych przez badaczy wyników, zastosowanie preparatu zawierającego faga Felix-O1 skutkowało redukcją bakterii na poziomie $2 \log_{10}$ (57), natomiast Modi i in., podają przykład skutecznego zastosowania faga SJ2 w procesie produkcji sera cheddar z pasteryzowanego i surowego mleka. Początkowa liczebność *Salmonella* Enteritidis wynosiła 10^8 jtk (jtk – jednostki tworzące kolonie)/ml mleka. W przypadku próby kontrolnej, którą stanowiła produkcja sera bez dodatku fagów, po 99 dniach inkubacji w 8°C stężenie bakterii wyniosło 10^3 jtk/ml. W próbie badanej, w której do produkcji sera wykorzystano surowe mleko, po 99 dniach inkubacji zarejestrowano znaczną redukcję bakterii (50 jtk/ml), natomiast w próbie, gdzie do produkcji sera użyto mleka pasteryzowanego, po 89 dniach inkubacji nastąpiła całkowita eliminacja pałeczek *Salmonella* (40).

Prowadzone są również doświadczenia nad zastosowaniem bakteriofagów w celu detekcji patogenów. Jest to metoda wymagająca znacznie mniej czasu w porównaniu

z metodami konwencjonalnymi. Proces wykrywania bakterii z użyciem fagów opiera się na pomiarze aktywności genu reporterowego niesionego przez faga, który ulega ekspresji jedynie w przypadku infekcji komórki bakteryjnej (18).

Przykładem skutecznego zastosowania fagów do detekcji *Salmonella* jest opisane przez Wolbera użycie faga P22, w którego genom wprowadzony został gen *ina* (ang. *ice nucleation gene*). Wykorzystana metoda okazała się być stosunkowo czułą, pozwoliła na wykrycie bakterii w koncentracji 2 komórek na ml⁻¹ (62; 18).

Preparaty zawierające bakteriofagi mogą w przyszłości okazać się doskonałym narzędziem zarówno do eliminacji bakterii patogennych, jak i w celu ich detekcji. Jednak dla bezpieczeństwa i efektywności ich stosowania konieczne jest dopracowanie metod na poziomie laboratorium.

Podsumowanie

Zakażenia bakteriami z rodzaju *Salmonella* mogą pojawić się na każdym z poziomów produkcji rolniczej: w produkcji roślinnej i zwierzęcej, w produkcji nawozów naturalnych i organicznych, produkcji pasz. Na każdym z tych szczebli powstają produkty, wobec których ustalono normy prawne określające dopuszczalną liczebność pałeczek *Salmonella* kwalifikującą je do obrotu, jak również opracowano metody zwalczania tychże bakterii. Zaniechanie odpowiedniej higieny na którymkolwiek etapie może przyczynić się do poważnych konsekwencji sanitarno-epidemiologicznych. Nowym sposobem zwalczania zakażeń, możliwym do zastosowania na każdym szczeblu produkcji, jest wykorzystywanie preparatów bakteriofagowych, jako naturalnych i specyficznych „zabójców” bakterii.

Ze względu na wysokie ryzyko jakie niesie ze sobą infekcja *Salmonella*, ale też innymi chorobotwórczymi mikroorganizmami obecnymi w środowisku rolniczym, niezbędne jest zachowanie najwyższego poziomu higieny i detekcji patogenów w przemyśle rolnym.

Piśmiennictwo

1. Arrus K.M., Holley R.A., Ominski K.H., Tenuta M., Blank G.: Influence of temperature on *Salmonella* survival in hog manure slurry and seasonal temperature profiles in farm manure storage reservoirs. *Livestock Science*, 2006, **102**: 226-236.
2. Bains B.S., MacKenzie M.A.: Transmission of *Salmonella* through an integrated poultry organization. *Poult. Sci.*, 1974, **53**: 1114-1118.
3. Bakutis B., Monstvilienė G., Januskeviciene G.: Analyses of airborne contamination with bacteria, endotoxins and dust in livestock barns and poultry houses. *Acta Vet. Brno.*, 2004, **73**: 283-289.
4. Biedrzycka A.: Trudne laguny. Nowoczesne budownictwo Inżynieryjne. *Hydrotechnika*, 2009, 25-27.
5. Boruta J., Kwiatek K., Korol W.: Roczny Plan Urzędowej Kontroli Pasz na Rok 2010. Główny Inspektorat Weterynarii, Ministerstwo Rozwoju Rolnictwa i Wsi, Warszawa, 2010.

6. Budzińska K.: Survivability of *Salmonella* Senftenberg W775 in cattle slurry under various temperature conditions. *Folia Biol.*, 2005, **53**: 145-150.
7. Budzińska K., Jurek A., Michalska M., Berleć K., Szejniuk B.: Dynamika zmian mikroflory bakteryjnej w składowiskach osadów ściekowych. *Ochr. Śr.*, 2009, **11**: 1155-1164.
8. Budzińska K., Jurek A., Szejniuk B., Wroński G.: Skuteczność usuwania zanieczyszczeń bakteriologicznych w procesach oczyszczania ścieków z zastosowaniem stawów biologicznych. *Rocz. Ochr. Śr.*, 2011, **13**: 1519-1530.
9. Cebula J., Jodkowska T.: Aspekt higieniczno-sanitarny rolniczego wykorzystania osadów ściekowych. *Ochr. Śr.*, 1982, **4**: 5-11.
10. Darwin K.H., Miller V.L.: Molecular basis of the interaction of *Salmonella* with the intestinal mucosa. *Clin. Microbiol. Rev.*, 1999, **12**: 405-428.
11. Domański P.J.: Nawożenie łąk i pastwisk. <http://www.ihar.edu.pl/nawozenie.php>, 11.04.2014. 2005.
12. Europejskie Stowarzyszenie Wapna. Wapnowanie: nowoczesna metoda higienizacji osadów ściekowych wykorzystywanych w rolnictwie.
13. Everard C.O.R., Tota B., Bassett D., Ali C.: *Salmonella* in wild life from Trinidad and Grenada W. I., J. Wildl. Dis., 1979, **15**: 213-219.
14. Fiorentin L., Vieira N.D., Barioni W.Jr.: Oral treatment with bacteriophages reduces the concentration of *Salmonella enteritidis* PT4 in caecal contents of broilers. *Avian Pathol.*, 2005, **34**: 258-263.
15. Frączek K.: Sezonowe zmiany wskaźników stanu sanitarnego gleby na terenie oraz w rejonie składowiska odpadów komunalnych aglomeracji krakowskiej. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, 2010, **10**: 49-60.
16. Gacka S.: Biologizacja kurnika. Nowe rozwiązania w hodowli drobiu eliminujące szkodliwe gazy i ograniczające rozwój chorobotwórczej mikroflory. *Nowe Technologie*, www.polskie-drobiarstwo.pl/artykuly/GACKA.pdf, 12.04.2014.
17. Ha S.D., Maciorowski K.G., Kwon Y.M., Jones F.T., Ricke S.C.: Indigenous feed microflora and *Salmonella* Typhimurium marker strain survival in poultry mash diets containing varying levels of protein. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 1998, **76**: 23-33.
18. Hagens S., Loessner M.J.: Application of bacteriophages for detection and control of foodborne pathogens. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2007, **76**: 513-519.
19. Himathongkham S., Riemann H.: Destruction of *Salmonella* Typhimurium, *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria monocytogenes* in chicken manure by drying and/or gassing with ammonia. *FEMS Microbiol. Lett.*, 1999, **171**: 179-182.
20. Holley R.A., Arrus K.M., Omiński K.H., Tenuta M., Blank G.: *Salmonella* survival in manure-treated soils during simulated seasonal temperature exposure. *J. Environ. Qual.*, 2006, **35**: 1170-1180.
21. Holt J.G.: Facultatively anaerobic Gram-negative rods. Family *Enterobacteriaceae*. 186. Holt J. G. *Bergey's manual of determinative bacteriology*. Wydanie 9., Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, 1994 (pp: 816).
22. Ignatowicz K., Garlicka K., Breńko T.: Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji. *Inżynieria Ekologiczna*, 2011, **25**: 231-241.
23. Jankowska-Huflej H., Wróbel B.: Wpływ wiosennego nawożenia obornikiem i gnojówką na plony i jakość pokarmową oraz mikrobiologiczną kiszonki z runi łąkowej w warunkach gospodarowania ekologicznego. *J. Res. and Appl. Agric. Engng.*, 2011, **56**: 164-170.

24. Jones F.T., Axtell R.C., Rives D.V., Scheideler S.E., Tarver Jr.F.R., Walker R.L., Wineland M.J.: A survey of *Salmonella* contamination in modern broiler production. J. Food Prot., 1991, **54**: 502-507.
25. Jones P.W., Collins P., Brown G.T.H., Aitken M.: Transmission of *Salmonella* Mbandaka to cattle from contaminated feed. J. Hyg., 1982, **88**: 255-263.
26. Kapperud G., Stenwig H., Lassen J.: Epidemiology of *Salmonella* Typhimurium O:4-12 infection in Norway. Am. J. Epidemiol., 1998, **147**: 774-782.
27. Kaźmierczuk M.: Metoda izolowania i identyfikacji bakterii *Salmonella* sp. w komunalnych osadach ściekowych. ENVIRON, 2010, **44**: 99-106.
28. Kędzia W., Koniar H.: Diagnostyka mikrobiologiczna. 73. Wydawnictwo PZWL. Warszawa, 1980.
29. Kłapeć T., Cholewa A.: Zagrożenia dla zdrowia związane ze stosowaniem nawozów organicznych i organiczno-mineralnych. Medycyna Ogólna i Nauki o Zdrowiu, 2012, **18**: 131-136.
30. Kłapeć T., Stoczyńska-Sikorska M.: Salmonellozy jako wciąż aktualne zagrożenie środowiskowe dla ludzi i zwierząt. Med. Środ., 2011, **14**: 79-84.
31. Komisja Środowiska Naturalnego Związku Miast Bałtyckich, 2012. Higienizacja osadów ściekowych w: Projekt PURE (Project on Urban Reduction of Eutrophication).
32. Kwiatek K., Kukier E.: Zanieczyszczenia mikrobiologiczne pasz. Med. Weter., 2008, **64**: 24-26.
33. Kwiatek K., Kukier E., Wasyl D., Hoszowski A.: Jakość mikrobiologiczna mieszanek paszowych w Polsce. Med. Weter., 2008, **64**: 949-954.
34. Lax A.J., Barrow P.A., Jones P.W., Wallis T.S.: Current perspectives in salmonellosis. Brit. Vet. J., 1995, **151**: 351-377.
35. Łysia K.: Bakteriofagi jako alternatywa dla antybiotyków – możliwości praktycznego ich zastosowania w chirurgii stomatologicznej. Dent. Med. Probl., 2004, **41**: 761-768.
36. Maciorowski K.G., Herrera P., Kunderinger M.M., Ricke S.C.: Animal feed production and contamination by foodborne *Salmonella*. Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2006, **1**: 197-209.
37. Mikkelsen L.L., Naughton P.J., Hedemann M.S., Jensen B.B.: Effects of physical properties of feed on microbial ecology and survival of *Salmonella enteric* serovar Typhimurium in the pig gastrointestinal tract. Appl. Environ. Microbiol., 2004, **70**: 3485-3492.
38. Mituniewicz T.: *Salmonella* jako problem w produkcji drobiarskiej. Ogólnopolski Informator Drobiarski, 2013, **263**: 32-44.
39. Mizera A.: Green World. 2002.
40. Modi R., Hirvi Y., Hill A., Griffiths M.W.: Effect of phage on survival of *Salmonella enteritidis* during manufacture and storage of cheddar cheese made from raw and pasteurized milk. J. Food Prot., 2001, **64**: 927-933.
41. Nicklin J., Graeme-Cook K., Paget T., Killington R.: Mikrobiologia. PWN, Warszawa 2006, 148-149.
42. Ohl M.E., Miller S.I.: *SALMONELLA*: a model for bacterial pathogenesis. Annu. Rev. Med., 2001, **52**: 259-274.
43. Olszewska H., Skowron K.: Wpływ temperatury składowania oraz typu gnojowicy na przeżywalność pałeczek z rodzaju *Salmonella*. JCEA, 2013, **14**: 847-853.
44. Osek J., Wieczorek K.: Choroby odzwierzęce i ich czynniki etiologiczne w Raporcie Europejskiego Urzędu do spraw Bezpieczeństwa Żywności za 2008 r. Życie Wet., 2010, **85**: 315-324.

45. Parisien A., Allain B., Zhang J., Mandeville R., Lan C.Q.: Novel alternatives to antibiotics: bacteriophages, bacterial cell wall hydrolases, and antimicrobial peptides. *J. Appl. Microbiol.*, 2008, **104**: 1-13.
46. Rozporządzenie (WE) nr 2160/2003 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 17 listopada 2003 r. w sprawie zwalczania *Salmonelli* i innych określonych odzwierzęcych czynników chorobotwórczych przenoszonych przez żywność. Dziennik Ustaw Nr 69, Poz. 625.
47. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu. Dziennik Ustaw Nr 119, poz. 765.
48. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. Dziennik Ustaw Nr 137, poz. 924.
49. Rozporządzenie Rady (WE) Nr 834/2007 z dnia 28 czerwca 2007 r. w sprawie produkcji ekologicznej i znakowania produktów ekologicznych i uchylające rozporządzenie (EWG) nr 2092/91. Dziennik Urzędowy Unii Europejskiej, L 189.
50. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 18 maja 2012 r. w sprawie wprowadzenia „Krajowego programu zwalczania niektórych serotypów *Salmonella* w stadach brojlerów gatunku kura (*Gallus gallus*). Dziennik Ustaw poz. 550.
51. Strzałkowski L., Kopczewski A.: Przeżywalność w ziemi i w wodzie pałeczek rodzaju *Salmonella* izolowanych od lisów. *Med. Wet.*, 1991, **47**: 397-399.
52. Szejnuk B., Budzińska K., Wroński G., Kostrzewa M.M., Jurek A.: Przeżywalność pałeczek *Salmonella* Enteritidis w gnojowicy świńskiej. *Rocz. Ochr. Śr.*, 2011, **13**: 2049-2060.
53. Szwedziak K.: Charakterystyka osadów ściekowych i rolnicze wykorzystanie. *Inżynieria Rolnicza*, 2006, **4**: 297-302.
54. Środa K., Kijo-Kleczkowska A., Otwinowski H.: Termiczne unieszkodliwianie osadów ściekowych. *Inżynieria Ekologiczna*, 2012, **28**: 67-81.
55. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu. Dziennik Ustaw Nr 147, poz. 1033.
56. Veldman A., Vahl H.A., Borggreve G.J., Fuller D.C.: A survey of the incidence of *Salmonella* species and *Enterobacteriaceae* in poultry feeds and feed components. *Vet. Rec.*, 1995, **136**: 169-172.
57. Whichard J.M., Sriranganathan N., Pierson F.W.: Suppression of *Salmonella* growth by wild – type and large – plaque variants of bacteriophage Felix O1 in liquid culture and on chicken frankfurters. *J. Food Prot.*, 2003, **66**: 220-225.
58. Whyte P., McGill K., Collins J.D.: A survey of the prevalence of *Salmonella* and other enteric pathogens in a commercial poultry feed mill. *J. Food Saf.*, 2003, **23**: 13-24.
59. Williams J.E., Benson S.T.: Survival of *Salmonella* Typhimurium in poultry feed and litter at three temperatures. *Avian Dis.*, 1978, **22**: 742-747.
60. Witkowska D., Choraży Ł., Mituniewicz T., Makowski W.: Zanieczyszczenia mikrobiologiczne ściółki i powietrza podczas odchowu kurcząt brojlerów. *Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie*, 2010, **30**: 201-210.
61. Wojtasik A. Nowy stary sposób na bakterie. *Przemysł Farmaceutyczny*, 2011, **4**: 26-29.
62. Wolber P.K.: Bacterial ice nucleation. *Adv. Microb. Physiol.*, 1993, **34**: 203-237.
63. Wolna-Marucka A., Czekala J., Piotrowska-Cyplik A.: Określanie tempa inaktywacji bakterii chorobotwórczych w osadach ściekowych poddawanych procesowi kompostowania z różnymi dodatkami w bioreaktorze cybernetycznym. *J. Res. Appl. Agric. Engng.*, 2009, **54**: 73-79.

64. Zielińska K.J., Stecka K.M., Kupryś M.P., Kapturowska A.U., Miecznikowski A.H.: Ocena stopnia skażenia bakteriami potencjalnie patogennymi runi łąkowej i gleb nawożonych płynnymi nawozami organicznymi. J. Res. Appl. Agric. Engng., 2011, **56**: 212-215.
-

Adres do korespondencji:

mgr Joanna Bigos
Zakład Mikrobiologii Rolniczej
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel. (81) 47 86 960
e-mail: jbigos@iung.pulawy.pl

Guillaume Debaene, Dorota Pikula, Jacek Niedźwiecki, Monika Kowalik

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

**Spektroskopia bliskiej podczerwieni
jako narzędzie przydatne w określaniu żyzności gleb***

Słowa kluczowe: żyzność gleby, nawożenie organiczne, składniki fizyczne i chemiczne, chemometria, VIS-NIR

Wstęp

Żyzność gleb można określić jako jej zdolność do zapewnienia roślinom w odpowiednim czasie, ilości i proporcjach składników odżywczych, które umożliwią wzrost i prawidłowy rozwój roślin. Aspekt chemiczny wydajności gruntu jest zazwyczaj określany poprzez właściwości, które odnoszą się do dostępności substancji odżywczych. Decyzje dotyczące nawożenia, powinny opierać się na badaniu właściwości fizycznych i chemicznych gleb. Ocena żyzności gleby jest skomplikowana i wymaga wielu analiz, które są kosztowne i czasochłonne. Spektroskopia w paśmie widzialnym i w bliskiej podczerwieni (VIS-NIR) jest narzędziem, które umożliwia analizę wielu składników chemicznych i fizycznych gleby w tym samym czasie (15, 16). Jest ona tania, nieskomplikowana i nie wymaga stosowania dużych ilości odczynników chemicznych, z wyjątkiem próbek kalibracyjnych (15). Co więcej, VIS-NIR jest praktycznym narzędziem rolnictwa precyzyjnego, które może wspomagać decyzje nawozowe prowadzące do zwiększenia dostępności składników odżywczych dla roślin. W literaturze pojawiły się doniesienia o próbach bezpośredniego pomiaru jakości i żyzności gleby przy użyciu spektroskopii VIS-NIR (3, 33, 42, 43), ponieważ metoda ta umożliwia jednoczesne przewidywanie kilku ważnych parametrów glebowych. W artykule omówiono możliwości wykorzystania metody spektroskopii VIS-NIR na podstawie badań własnych i dostępnego piśmiennictwa do szybkiej i bezinwazyjnej oceny szeregu parametrów charakteryzujących żyzność gleb.

* Opracowanie wykonano w ramach zadań 1.2 i 1.5 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

Właściwości fizyczne i chemiczne warunkujące żyzność gleb

Żyzna gleba charakteryzuje się następującymi właściwościami:

- posiada odpowiednią ilość składników pokarmowych niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin, tzn. azotu, fosforu i potasu;
- posiada wystarczającą ilość mikroelementów zapewniających właściwe odżywienie roślin w tym bor, chlor, kobalt, miedź, żelazo, mangan, magnez, molibden, siarkę oraz cynk;
- zawiera glebową substancję organiczną, która poprawia strukturę gleby oraz retencję wody w glebie;
- pH gleby jest odpowiednie dla większości roślin i zawiera się w przedziale od 6,0 do 6,8, jednak niektóre gatunki preferują odczyn kwaśny lub alkaliczny;
- właściwą strukturą, która umożliwia jej drenaż, aczkolwiek występują gleby o wyższej wilgotności (np. siedliska do produkcji ryżu) lub suche (np. w przypadku produkcji roślin podatnych na choroby grzybowe lub gnicie takie jak agawa);
- mnogością mikroorganizmów, które wspomagają rozwój roślin;
- często wykazuje wysoką miąższość warstwy próchnicznej.

Wiele z tych właściwości może być potencjalnie przewidywanych przy użyciu metody VIS-NIR. Zostaną one opisane w dalszej części artykułu (Wyniki i dyskusja).

Metodyka badań

Schemat doświadczenia – pobieranie próbek glebowych

Zastosowanie techniki VIS-NIR do charakterystyki zmienności właściwości gleb przedstawiono na przykładzie badań odnoszących się do 30-letniego doświadczenia polowego, którego efektem było wysokie zróżnicowanie właściwości gleb w Stacji Doświadczalnej w Grabowie (16, 19, 34). Szczegółowy opis doświadczenia oraz procedury pobierania próbek zostały umieszczone we wcześniejszych publikacjach (36). Skrótowo projekt doświadczenia można opisać następująco:

Doświadczenie polowe trójczynnikowe:

Czynnik I: zmianowanie A – z roślinami prowadzącymi do zubożenia gleby w węgiel organiczny (ziemniak, od 2008 r. kukurydza na ziarno, pszenica ozima, jęczmień jary, kukurydza na kiszonkę) oraz zmianowanie B - z roślinami prowadzącymi do zwiększenia zawartości węgla organicznego w glebie (ziemniak, od 2008 roku – kukurydza na ziarno, pszenica ozima + poplon gorczyca, jęczmień jary + wsiewka, mieszanka koniczyny z trawami).

Czynnik II: (aplikacja jesienna): 5 wzrastających dawek obornika bydlęcego: 0, 20, 40, 60 i 80 t·ha⁻¹, odpowiadające średnim dawkom azotu: 0, 98, 188, 282 i 372 kg N·ha⁻¹ w uprawie 4 gatunków roślin.

Czynnik III: (aplikacja jesienna): zastosowanie 4 poziomów nawożenia mineralnym azotem w dawkach odpowiednich dla poszczególnych gatunków uprawianych roślin: **N0** – brak azotu, **N1** – 170kg N·ha⁻¹ w zmianowaniu A i 275kg N·ha⁻¹ w zmianowaniu B, **N2** – 340kg N·ha⁻¹ w zmianowaniu A i 550kg N·ha⁻¹ w zmianowaniu B oraz **N3** 510kg N·ha⁻¹ w zmianowaniu A i 825 kg N·ha⁻¹ w zmianowaniu B na każde zmianowanie.

Prezentowane wyniki badań dotyczą dwóch gatunków roślin uprawnych, przy zastosowanym zmianowaniu A (z kukurydzą) i zmianowaniu B (z mieszanką koniczyna-trawy) w latach 2011-2012 (we wrześniu 2011 r. – 40 próbek i w 2012 r. 40 próbek).

Osiemdziesiąt próbek gleby zostało pobranych z warstwy ornej gleby (0-30cm) z wieloletniego doświadczenia polowego trwającego od 1980 r. w Stacji Doświadczalnej Grabów (IUNG-PIB) w Puławach na glebie o składzie granulometrycznym piasku gliniastego (klasyfikacja gleb wg PTG). Nawiązując do klasyfikacji Światowej Bazy Referencyjnej (WRB, 1998) badana gleba to *Albic Luvisol*. Próbkę gleby zostały doprowadzone do stanu powietrznie suchego i przesiane na sicie 2 mm.

W badanych próbkach przeanalizowano zawartość węgla organicznego – SOC (średnio w czterech powtórzeniach) metodą Tiurina, całkowitą zawartość azotu (N) według metody Kjeldahla oraz zawartość P₂O₅ i K₂O (kationy wymienne) według metody Egnera-Riehma.

Spektroskopia w bliskiej podczerwieni

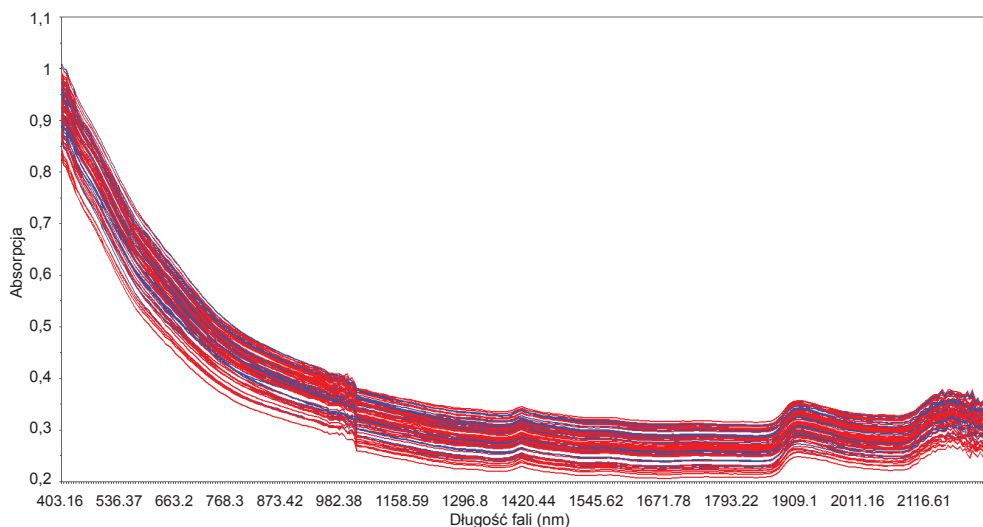
Absorbencja widma w zakresie bliskiej podczerwieni (780-2500 nm) jest zdominowana przez cząsteczki, które zawierają silne wiązania pomiędzy lekkimi atomami. W szczególności są to cząsteczki zawierające wiązania C/H, N/H lub O/H. To sprawia, iż bliska podczerwień jest szczególnie przydatna do pomiarów form węgla, azotu i stanu uwilgotnienia gleby oraz wszystkich powiązanych z tym własności. Wielkość spektrometru VIS-NIR, możliwości analizy uwilgotnionych próbek oraz zainstalowane w urządzeniu światłowody umożliwiają wykorzystanie go w terenie (11), co daje przewagę w stosunku do spektrometru średniej podczerwieni (MIR). Spektroskopia VIS-NIR wykorzystywana do analiz właściwości gleb została opisana szczegółowo w innym artykule (31). Jest to tania, szybka i wygodna metoda analizy właściwości gleb.

Analizy spektralne przeprowadzono za pomocą spektrofotometru Veris® VIS-NIR w trybie laboratoryjnym – *bench top mode* (Veris Technologie, Salina Veris, KS, USA) w zakresie widmowym 350-2220 nm z wykorzystywaniu oprogramowania spektrofotometru VERIS w wersji V1.83. Uchwyt na próbkę umieszczono na szafowym oknie w module trzpienia, który zawierał wolframową lampę halogenową

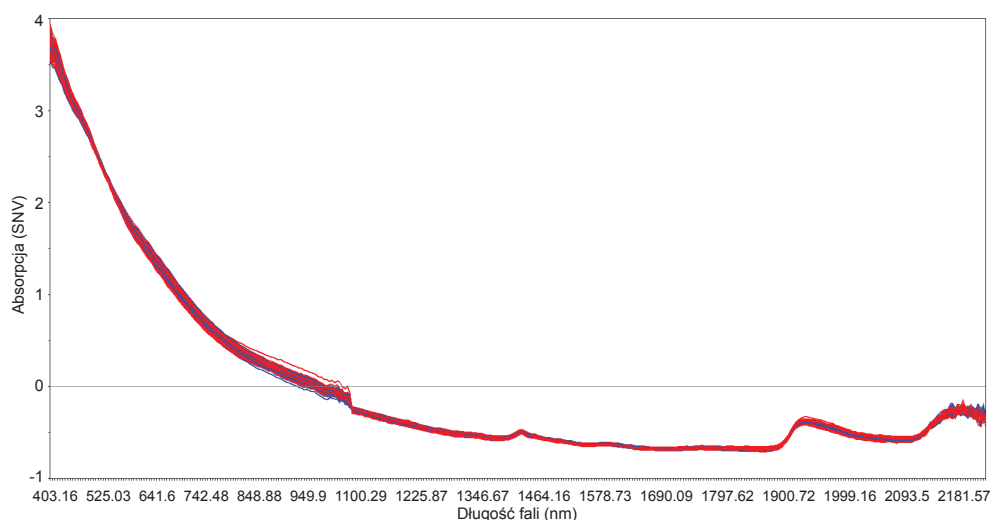
i oraz optykę światłowodową umożliwiającą transmisję danych do spektrometru. Próbkki były skanowane (20 razy) i wyniki uśredniane przy użyciu oprogramowania. Dane zbierane były z rozdzielczością widmową 5 nm. Absorbancja skanowanych próbek wyrażona jest zależnością $\log(1/R)$, gdzie R jest współczynnikiem odbicia.

Niespecyficzność widm światła odbitego i rozproszonego spowodowana jest w dużej mierze zakłóceniami i szumami wynikającymi z nakładania się widm zróżnicowanych składników glebowych, które są ze sobą powiązane, a także tła wytwarzanego przez pracujące urządzenie. Wszystkie czynniki zakłócające muszą być odseparowane metodami matematycznymi od widma tak, aby mogły być skorelowane z konkretną właściwością gleby. Zatem, analiza spektralna gleby w zakresie VIS-NIR wymaga stosowania technik chemometrycznych i kalibracji wielowymiarowych (21).

Chemometryczną analizę danych spektralnych oraz kalibrację i walidację opracowanych modeli predykcyjnych wykonano za pomocą oprogramowania Unscrambler X® 10.3. Do określenia najlepszych związków pomiędzy właściwościami fizycznymi i chemicznymi (np. zawartość materii organicznej, skład granulometryczny) i posiadanymi danymi zastosowano metodę regresji cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS – *partial least square regression*). Dokładność kalibracji oceniono na podstawie współczynników determinacji R^2 , ilości zmiennych ukrytych, RMSEP błędów predykcji i współczynnika RPD (*ratio of performance deviation*). Więcej informacji na temat metod chemometrycznych można znaleźć we wcześniejszych pracach (15, 21, 31).



Rys. 1. Widmo glebowe dla 80 próbek pochodzących z doświadczenia w Grabowie
(kolor czerwony – próbki kalibracyjne, kolor niebieski – próbki walidacyjne)



Rys. 2. Widmo glebowe dla 80 próbek z doświadczenia w Grabowie (kolor czerwony próbki kalibracyjne, kolor niebieski próbki walidacyjne) po zastosowaniu korekty rozproszenia metodą SNV (*Standard Normal Variate*)

W przedstawionych badaniach 2/3 próbek wykorzystano do kalibracji, natomiast 1/3 do walidacji modelu predykcyjnego. Najlepsze modele wielowymiarowe zostały uzyskane przy użyciu metody SNV (*standard normal variate*) do korekcji widm. Stąd wszystkie poniższe wyniki zawierają predykcje wykorzystujące widma z zastosowaniem korekcji SNV (patrz rys. 1 i 2).

Na rysunku 1. można zauważyć, że w bliskiej podczerwieni widma nakładają się a poszczególne struktury chemiczne nie są dobrze widoczne. Wszystkie widma mają podobne kształty z najsilniejszą absorpcją w zakresie widzialnym i małymi pikami np. 1400 i 1900 nm dla wibracji cząsteczek H_2O i grup OH^- . Szczegółowe badania cech widm VIS-NIR gleby przeprowadzili Demattê (17) i Stenberg (40) ze współpracownikami.

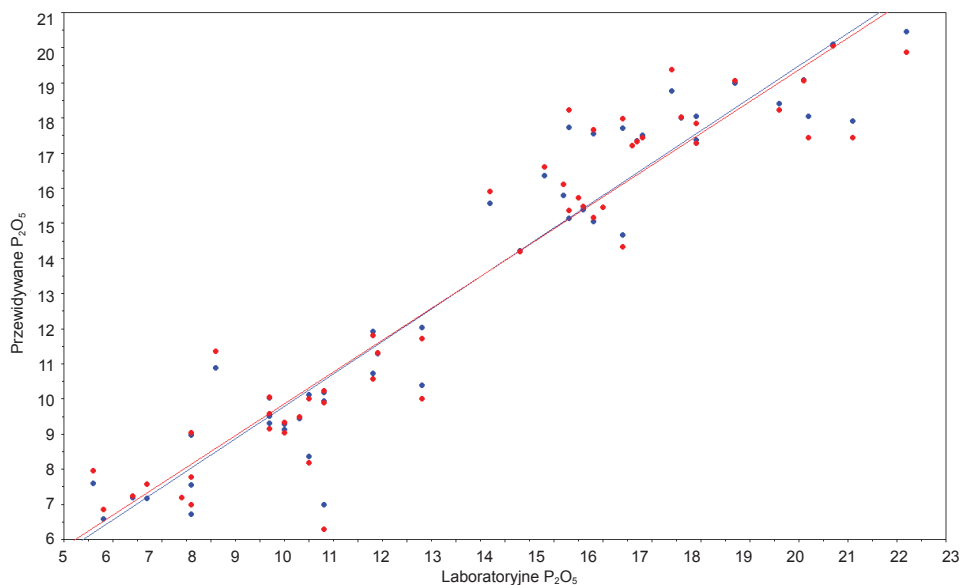
Wyniki i dyskusja

Przeprowadzone badania wskazują na to, że na wszystkie prezentowane wyniki miał wpływ sposób uprawy roli (schemat doświadczenia), a nie tekstura gleby, ponieważ wszystkie próbki były jednorodne (16). Naszym zdaniem, wszystkie przedstawione modele sprawdzają się w długoterminowym eksperymencie, ponieważ właściwości gleby zmieniają się w czasie, w zależności od sposobu uprawy na doświadczeniu.

Azot, fosfor, potas (NPK)

Z badanych 3 makroelementów, jedynie N ma bezpośredni wpływ na charakterystykę spektralną w paśmie bliskiej podczerwieni. Oszacowania w przypadku N są zatem oparte na absorpcji padającego promieniowania, niezależnej od reakcji zawierającej go gleby (9). Przewidywania z udziałem VIS-NIR dotyczące zawartości P i K dokonywane są natomiast na podstawie zależności zawartości tych pierwiastków od innych właściwości gleby.

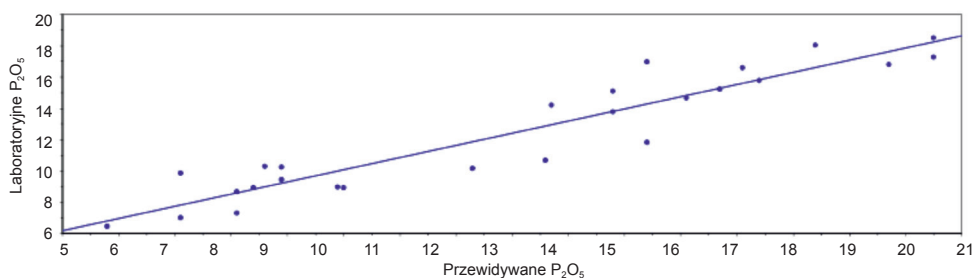
Istnieje kilka artykułów dotyczących przewidywania zawartości makroskładników z użyciem VIS-NIR (3, 15, 16, 22, 27, 30, 32). Najlepsze modele dotyczą zazwyczaj zawartości N, ale makroskładniki są dobrze przewidywane z np. $0,6 < R^2 < 0,9$ (R^2 dla zależności: wartości prognozowane vs. mierzone) i RMSE od 1 do 3% dla P i zwykle mniej niż 0,1% dla N.



Rys. 3. Zależność pomiędzy zawartościami P_2O_5 (mg/100 g) mierzonymi klasycznie metodą laboratoryjną a oszacowaną na podstawie modelu PLS – linia niebieska, linia czerwona – model predykcyjny na podstawie walidacji krzyżowej, gdzie 5 próbek kalibracyjnych zostało użytych do szacowania

Prognozowanie zawartości N, P, K z użyciem VIS-NIR zostało pomyślnie przeprowadzone dla kilku typów gleby w doświadczeniach wazonowych, w doświadczeniu długoterminowym na glebie o składzie granulometrycznym piasku gliniastego (16) dla trzech rodzajów gleb z różnym sposobem użytkowania gruntów w Izraelu (zalesienie, wypas tradycyjny, wypas rolno-pasterski) (33), analizy laboratoryjne oraz

in situ (44) na glebach pod uprawą ryżu w Chinach. Późniejsze badania obejmują gleby o dużej wilgotności, co znacznie wpływa na kształt i cechy widma (31). Mimo to, wyniki przewidywane zostały potwierdzone w doświadczeniach laboratoryjnych na próbkach suchych dowodząc, że widma z analiz *in situ* są wiarygodne. Rysunki 3. i 4. przedstawiają wyniki regresji PLS dla przewidywanych zawartości przyswajalnego P, ekstrahowanego metodą Egnera Riehma. Statystyki modeli dla przewidywanej zawartości P w Stacji Doświadczalnej IUNG-PIB w Grabowie są bardzo dobre z $R^2=0,88$ i $RMSEP=1,71$.



Rys. 4. Mierzona vs. przewidywana na podstawie PLS ze zbioru niezależnych danych zawartość P_2O_5 (mg/100 g)

Wyniki te są zgodne z literaturą cytowaną powyżej i pokazują, że zawartość N, K, P można oznaczać za pomocą spektroskopii VIS-NIR. Przedstawione modele wykazują większą odporności na niewielkie odejście od założeń modelu niż zaprezentowane w poprzedniej pracy, w której uwzględniono 40 próbek z 2008 r. (16). Jest to prawdopodobnie spowodowane zwiększeniem liczby próbek kalibracyjnych (52 vs. 30 i 35 próbek). Autorzy badali to zagadnienie poprzez zmniejszenie liczby próbek kalibracyjnych, przewidując zawartość N, P i K z użyciem 30, 35 i 40 próbek do kalibracji. Zmniejszenie to skutkowało wzrostem błędu predykcji ($RMSEP$) nawet w przypadku, gdy wyniki krosvalidacji (dla próbek kalibracyjnych) były bardzo dobre.

Pierwiastki śladowe (*Trace Elements* – TE) – mikroelementy

Podobnie jak w przypadku K i P, pierwiastki śladowe (TE) nie absorbują bezpośrednio promieniowania NIR, jednakże można oszacować ich zawartości, dzięki ich współzależności z aktywnymi spektralnie składnikami gleby (np. C, N lub iłem koloidalnym). Istnieją artykuły kwestionujące możliwość oznaczania TE metodą VIS-NIR, ze względu na (1) brak ich bezpośredniej reakcji na światło i (2) ich stężenie mniejsze niż 0,1%. Według niektórych autorów 0,1% wydaje się wartością graniczną zawartości danego składnika gleby, poniżej której metoda VIS-NIR nie jest przydatna. Jednakże, jeśli mikroelementy są skorelowane w jakiś sposób z innymi

właścivościami gleby, metoda ta może umożliwić ich oznaczenie. Ogólna zasada jest taka, że TE można metodą VIS-NIR jedynie na poziomie 0,1% lub 1%. Z drugiej strony, nie istnieje górna granica wykrywalności TE, możliwe jest wykrywanie wysokich koncentracji TE. Wyniki niektórych badań wskazują na udane zastosowanie ww. metody do oznaczania/przewidywania zawartości pierwiastków śladowych w glebach zanieczyszczonych (37).

Zawartość mikroelementów (roślinnych składników odżywczych: Mn, Zn, Fe, B, Cu, Cl) była pomyślnie przewidywana w kontekście poprawy żyzności gleb typu Vertisol (23) z wykorzystaniem metody spektroskopii VIS-NIR z dwóch 100 m transektów Liverpool Plaine (Australia). Autorzy doszli do wniosku, że modele były istotne ze względu na wzajemne korelacje składników odżywczych z materią organiczną i/lub minerałami ilastymi, co można uznać za pomiar pośredni.

Inne badania (37) z zastosowaniem średniej i bliskiej podczerwieni w pomiarach zawartości metali w glebie, w kontekście zanieczyszczeń w skali lokalnej, wykonano w rejonie Tarnowskich Gór w Polsce. Autorzy uzyskali dobrą przewidywalność dla Fe, Zn, Cd, Pb, Cu, Ni i nieco lepsze wyniki z użyciem zakresu średniej podczerwieni. Doszli do wniosku, że wyniki te są wiarygodne tylko dlatego, że zanieczyszczenie nastąpiło kilkadziesiąt lat temu i był czas, aby pierwiastki śladowe (TE) utworzyły kompleksy z SOC i minerałami ilastymi. Elementy te mogą nie być bezpośrednio związane z żyznością gleby, jednak w pracy tej podkreślono fakt, że jeśli TE w pewien sposób tworzą kompleks (sorpcja, okluzja, wytrącanie) z materią organiczną, tlenkami żelaza lub minerałami ilastymi, metoda ta umożliwia prawidłowe oznaczanie ich zawartości. W innej pracy (35) badano przydatność spektroskopii w paśmie średniej i bliskiej podczerwieni do przewidywania zawartości mikro- i makroelementów w glebach pozyskanych w wyniku badań geochemicznych Ameryki Północnej w skali kontynentalnej. Uzyskane wyniki były lepsze w paśmie średniej niż bliskiej podczerwieni. Otrzymano stosunkowo dobre prognozy dla niektórych mikroelementów, z wyjątkiem cynku. Bor i chlor nie były badane. Autorzy zauważają, że przewidywania czasami nie były zadowalające ze względu na skrajną zmienność próbek gleby w skali kontynentalnej - próbki zostały pobrane łącznie z transektu o długości tysiąca kilometrów i niektóre właściwości gleby nie były reprezentowane dostatecznie w bazie danych spektralnych. Przyczyny takiego stanu można dopatrywać się w specyfice niektórych próbek i ich przewidywanych właściwościach wykraczających poza zakres, jaki był określany na podstawie próbek kalibracyjnych, nie mają one odpowiednika w próbkach z kalibracji. Prawdopodobnie, gdyby można było zwiększyć liczbę próbek (w bazie danych glebowych), rezultaty przewidywań byłyby lepsze.

W niedawno opublikowanym artykule (41) przedstawiono wyniki badań w innej skali (skala regionalna – Brazylia, w Europie byłaby to skala krajowa), z wykorzystaniem bogatej bazy danych różnych typów gleb. Mikroelementy: Cu, B, Fe, Zn, Mn badano z użyciem spektroskopii średniej i bliskiej podczerwieni. Wyniki przewidywań dla zawartości miedzi były zadowalające ze względu na jej dodatnią korelację z zawartością minerałów ilastych (minerały ilaste są dobrze przewidywane przez

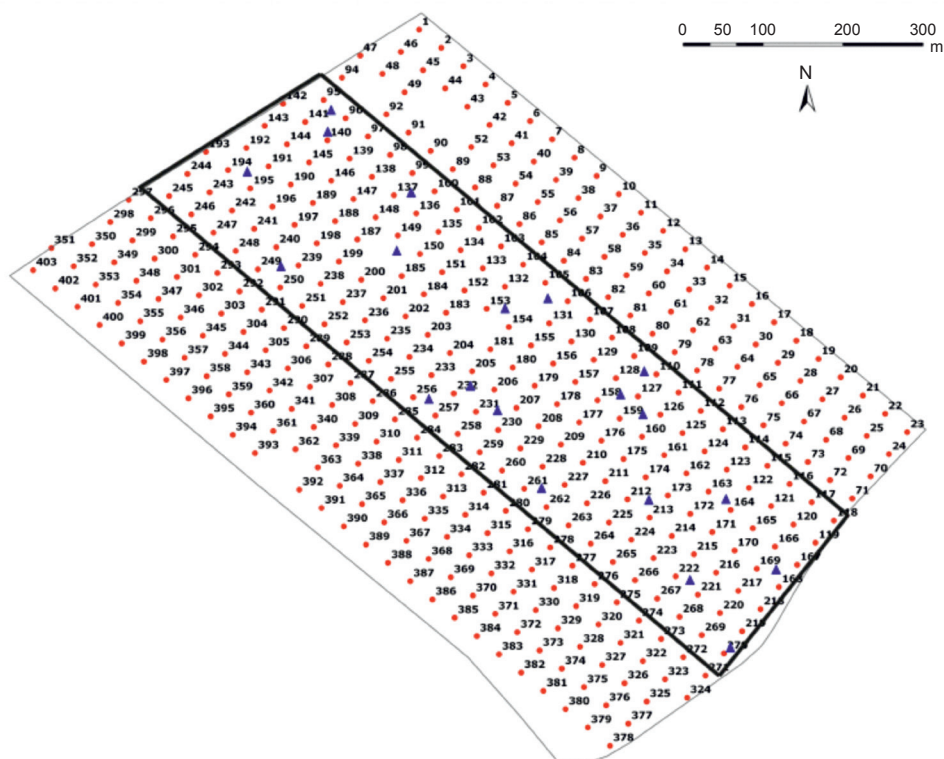
modele). Modele dla manganu zostały prawidłowo dobrane ($0,52 < R^2 < 0,56$ i $0,36 < \text{RMSEP} < 0,40$). Było to prawdopodobnie spowodowane jego istotną korelacją z miedzią, która korelowała z zawartością minerałów ilastych. Nie zawsze tak jest. Bor, który jest również istotnie skorelowany z innymi właściwościami gleby nie jest dobrze przewidywany w podczerwieni. Przewidywania dla innych mikroelementów nie były zadowalające. Warto zauważyć, że przewidywania byłyby znacznie lepsze, gdyby Fe i Mn były w postaci tlenkowej.

Na podstawie przedstawionych wyników badań można wnioskować, że spektroskopia w średniej podczerwieni jest lepszym rozwiązaniem niż spektroskopia w bliskiej podczerwieni w przypadku badania zawartości mikroelementów. Jeśli jednak mikroelementy są skorelowane z odpowiednimi własnościami gleby, zawartość niektórych z nich można skutecznie przewidywać również z użyciem proponowanej metody VIS-NIR.

Glebowa materia organiczna (SOM) / glebowy węgiel organiczny (SOC)

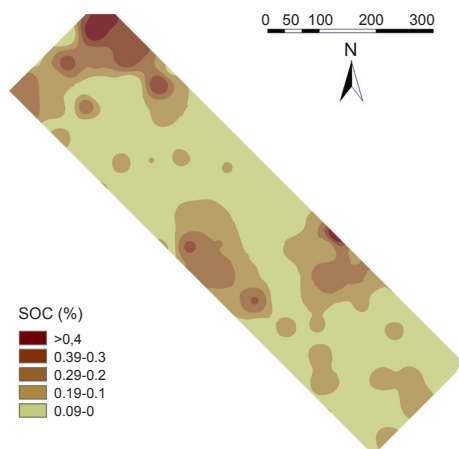
Zawartość węgla organicznego w glebie jest podstawowym czynnikiem warunkującym strukturę i utrzymanie wilgoci w glebie. Materia organiczna w glebie (SOM) i węgiel organiczny (SOC) są najczęściej przewidywanymi właściwościami gleby przy wykorzystaniu technologii VIS-NIR w skali gospodarstwa, lokalnej, regionalnej, krajowej lub skali kontynentu (2, 15, 26, 44). Możliwość przewidywania SOC dzięki spektroskopii była szeroko dyskutowana przez N i e d ż w i e c k i e g o i zespół (31), gdzie podjęto próbę porównania metody klasycznej wyznaczenia zawartości SOC z metodą VIS-NIR (31). W literaturze podjęto kilka prób porównania metod oznaczania SOC (5, 10, 38). Metodę VIS-NIR można zwykle porównać, pod względem skuteczności, do innych metod klasycznych w skali gospodarstwa. W skali regionalnej lub większej metoda ta nie jest tak precyzyjna, jak metody laboratoryjne, jednak pod uwagę należy wziąć fakt, iż koszty badań są do 90% niższe, a czas analizy może być również zmniejszony kilkukrotnie. Zwłaszcza, gdy baza danych spektralnych już istnieje i trzeba ją tylko uzupełnić o nowe próbki do przewidywań.

Istnieje bardzo wiele artykułów dotyczących modelowania SOC/SOM w glebie dla prawie każdego z typów gleb, dla wielu różnych regionów, które ujęto m.in. w przeglądzie L a d o n i i i n . (26). Rezultaty predykcji są zwykle bardzo dobre, uzyskane z dużą dokładnością. Było kilka udanych prób wykorzystania technologii *on-the-go* do celów kartograficznych (11, 14, 24). Przykład mapowania *on-the-go* przedstawiono na rys. 6. Mapa stanowi różnicę pomiędzy zawartością przewidywaną i laboratoryjną SOC dla analiz z SD Baborówko. Dwadzieścia reprezentatywnych próbek (do analiz chemicznych) wykorzystano w kalibracji (rys. 5). Walidacja została wykonana metodą *leave-one-out cross-validation*. Można przyjąć, że istnieje duża zgodność pomiędzy tradycyjnymi metodami i metodami *on-the-go* przy mapowaniu zawartości SOC. Przedstawione mapy obrazują wysoką zgodność – ponad 70% powierzchni map wykazuje różnice poniżej 0,2%.



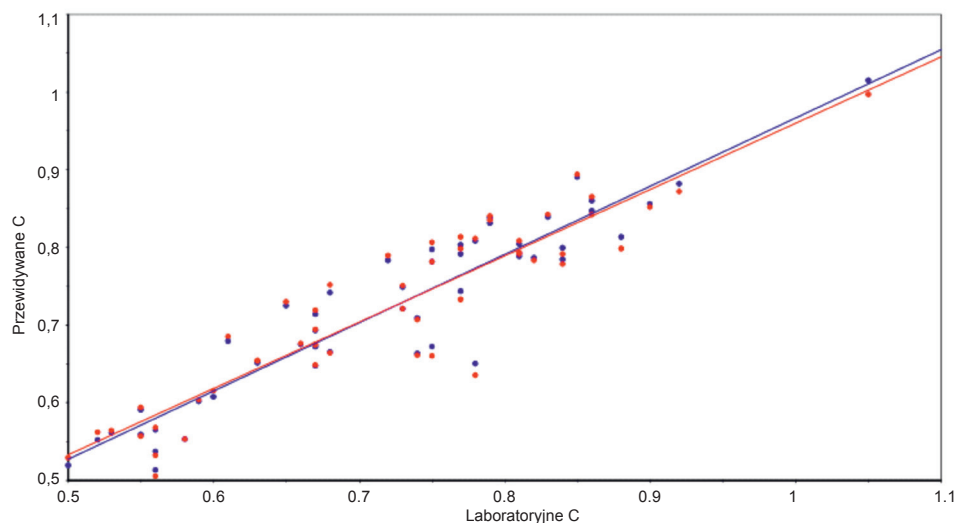
Rys. 5. Położenie 20 próbek kalibracyjnych (niebieskie trójkąty).

Siatka czerwonych punktów była niezbędna do zbudowania konwencjonalnej mapy zawartości węgla organicznego w glebie (SOC)

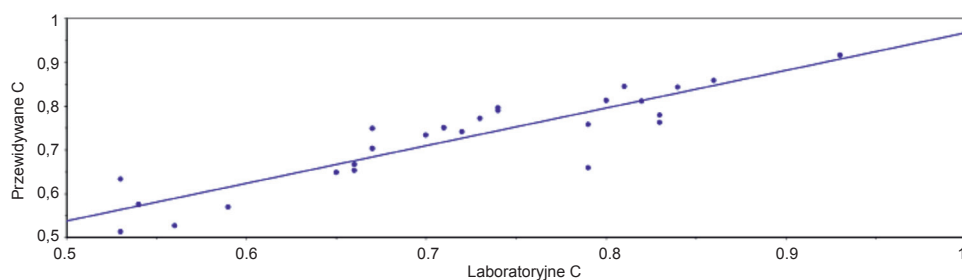


Rys. 6. Mapa różnic zawartości SOC (%) między wartościami zmierzonymi klasycznie a oszacowanymi na podstawie VIS-NIRS *on-the-go*

Technologia *on-the-go* pozwala na „z wielokrotnienie” pomiarów od momentu, gdy urządzenie przechodzi w tryb ciągły pomiarów widma glebowego. Wynikiem pomiaru są grupy tysięcy widm. Typowe widma reprezentujące każdą z grup są wybierane oraz wykorzystywane do dalszych badań i modelowania.



Rys. 7. Wartości zmierzone metodami klasycznymi vs. oszacowane – zawartość C (%) na podstawie PLS- linia niebieska, linia czerwona – model predykcyjny na podstawie walidacji krzyżowej, gdzie 5 próbek kalibracyjnych zostało użytych do szacowania



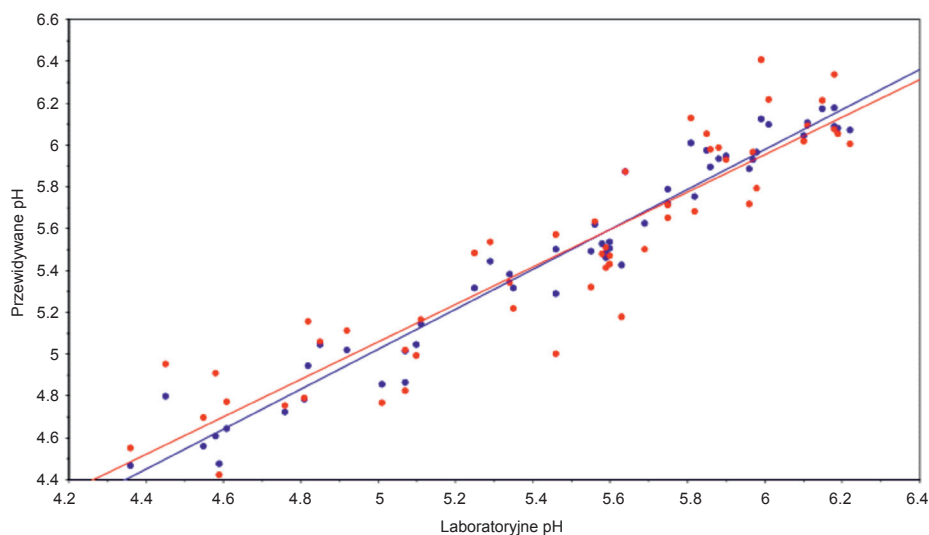
Rys. 8. Wartości zmierzone metodami klasycznymi vs. przewidywana na podstawie PLS ze zbioru niezależnych danych – zawartość C (%)

Rysunki 7. i 8. przedstawiają wyniki regresji PLS dla SOC zawierające prognozy dla badanych 80 próbek. Modelowe statystyki dla przewidywania SOC na doświadczeniu w SD Grabów (rys. 7) są bardzo dobre z $R^2 = 0,82$ i $RMSEP = 0,05\%$. Ten poziom precyzji i dokładności jest zbliżony, a nawet lepszy od klasycznych metod wyznaczania SOC. Warto zauważyć, że dokładność modelowania z użyciem

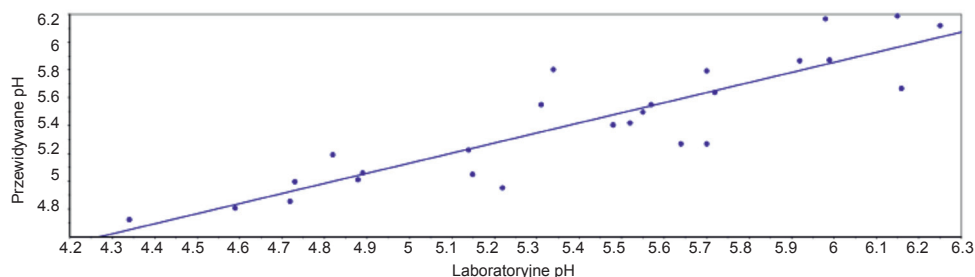
VIS-NIR zależy od zakresu wartości SOC w zbiorze danych kalibracji. Tutaj zakres zawartości SOC wynosi od 0,5% do 1,05%. To może wyjaśniać błąd modelu jedynie na poziomie 0,05% (RMSEP). Mały zakres wartości zwykle oznacza mniejszy błąd modelu (zwłaszcza, jeśli parametry modelu są dobre).

Odczyn – pH

Na rys. 9 i 10. przedstawiono wyniki regresji PLS dla przewidywanych wartości pH. Statystyki modeli przewidywania pH w doświadczeniu w SD w Grabowie (rys. 10) są bardzo dobre z $R^2 = 0.79$ i RMSEP = 0,24. W literaturze opisano inne badania, w których również udało się z powodzeniem przewidywać pH gleby w skali lokalnej lub regionalnej (20, 33, 44). Nie zawsze się to udaje, zwłaszcza gdy próbki pochodzą z większej powierzchni (41). Ponadto, przewidywania pH wydają się być zależne od miejsca. W swoich badaniach K u a n g i M o u a z e n (25) mogli przewidzieć wartości pH tylko w niektórych z badanych gospodarstw, ale nie udawało się to w innych gospodarstwach. Autorzy ci doszli do wniosku, że słaba zdolność przewidywania wartości pH wynika z tego, że parametr ten nie ma bezpośredniej reakcji w zakresie bliskiej podczerwieni. Również budowanie krajowej bazy danych, modelu do prognozowania pH bywa trudne z powodu różnych metod analitycznych stosowanych w oznaczaniu pH. Poprawa prognozowania pH ze spektroskopii VIS-NIR wymaga wciąż dużego nakładu pracy.

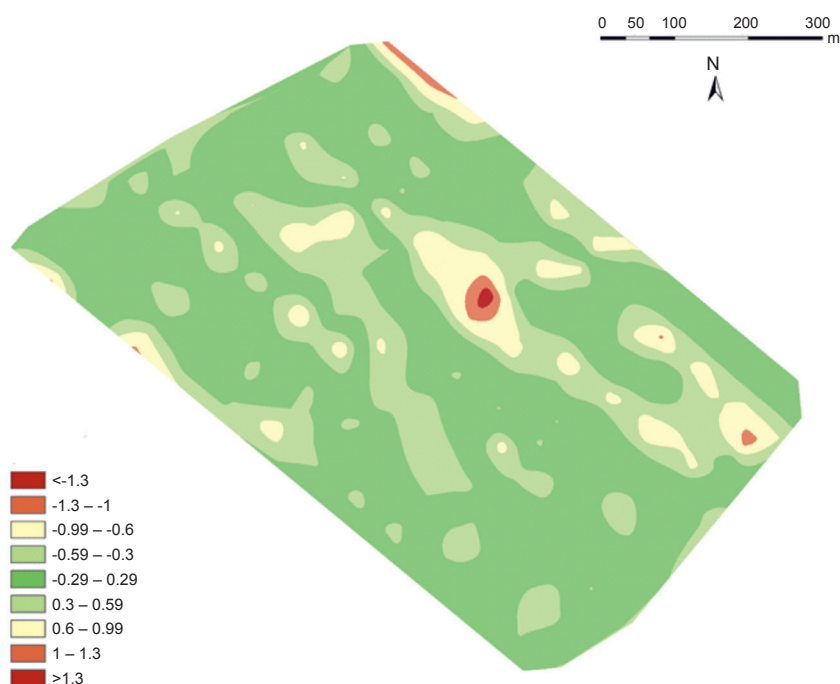


Rys. 9. Zmierzone metodami klasycznymi vs. przewidywane pH gleby na podstawie PLS- linia niebieska, linia czerwona – model predykcyjny na podstawie walidacji krzyżowej, gdzie 5 próbek kalibracyjnych zostało użytych do szacowania



Rys. 10. Wartości zmierzone metodami klasycznymi vs. przewidywane na podstawie PLS ze zbioru niezależnych danych wartości pH

Należy zauważyć, że nawet model z nie do końca optymalnie dobranymi parametrami predykcji, może dostarczyć cennych informacji, jak przedstawiono (15). Rysunek 11. obrazuje rzeczywistą wartość metody. Mapa różnic pomiędzy przewidywanymi wartościami pH a otrzymanymi w badaniach laboratoryjnych (15) wykorzystuje umiarkowanej jakości model ($R^2 = 0,58$, $RMSEP = 0,32$). Jak można zauważyć, sposób ten może być użyteczny w badaniach przesiewowych pH.



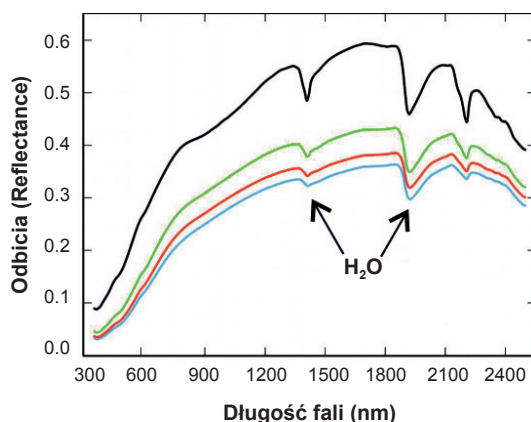
Rys. 11. Mapa różnic zawartości pH między wartościami zmierzonymi klasycznie a oszacowanymi na podstawie VIS-NIR (79 próbek). Pole (Baborówko) o powierzchni 53,6 ha

Skład granulometryczny gleby (tekstura gleby i agregaty)

Korzystna struktura gleby jest związana z zawartością frakcji koloidalnej i agregatów glebowych. Może to tłumaczyć fakt, że frakcja koloidalna jest jedną z najczęściej przewidywanych właściwości gleby za pomocą NIR i że dołożono wszelkich starań, aby uzyskać najlepsze kalibracje. Agregaty nie są badane często, prawdopodobnie ze względu na fakt, że nie ma wielu baz danych z informacjami na temat tej właściwości gleb a analizy nastroczają wielu trudności.

Ponieważ skład granulometryczny gleby nie zmienia się w czasie (przynajmniej nie w czasie trwania doświadczenia), próbki analizowano tylko raz (dla zmianowania upraw w 2007 r.). Wyniki składu granulometrycznego gleby, podano w publikacji Debaene i in. (16). Grupa granulometryczna badanej gleby to piasek gliniasty (wg PTG 2008). Czterdzieści badanych próbek było podobnych pod względem składu granulometrycznego, więc nie było powodu, aby budować model VIS-NIR dla tego parametru. Istnieją liczne badania, które zawierają przewidywania właściwości gleby z wykorzystaniem technologii VIS-NIR. Niektóre z opublikowanych niedawno prac dotyczą badań gleb i zawartości *in situ*, w glebach leśnych lub glebach użytkowanych rolniczo (1, 12, 13). Wszystkie prace prezentują bardzo dobrze skalibrowane modele do przewidywania zawartości minerałów ilastych, a czasem piasku i pyłu.

Przedstawiona metoda pozwala również na klasyfikację próbki gleby w zależności od jej tekstury (29). Na podstawie rys. 12 łatwo jest zrozumieć, dlaczego technika ta umożliwia grupowanie podobnych próbek, kiedy są one bardzo zróżnicowane pod tym względem. Jest to jednak przykład idealny. Czasami widma pokrywają się i należy wykorzystać metody uczenia maszynowego (np. *support vector machine* zob. (16)), które są niezbędne do rozróżnienia próbek.



Rys. 12. Uśrednione widma glebowe dla różnych klas granulometrycznych gleb.

W paśmie 1400 i 1900 nm woda absorbuje światło. Wyjaśnia to, dlaczego wilgotność gleby sprawia problem przy tworzeniu bazy danych spektralnych. Podobnie, metoda ta może być stosowana do modelowania i predykcji agregatów glebowych

Warstwa orna

Znacząca efektywność przewidywania różnych właściwości gleb za pomocą VIS-NIR wskazuje, że możliwe jest wykorzystanie technik opartych na spektrometrycznej i chemometrycznej analizie widm glebowych, do szacowania cech glebowych niezbędnych do kwalifikowania diagnostycznego poziomów glebowych w profilu glebowym. Na podstawie pozyskanych danych spektralnych, możliwe jest również pośrednie wnioskowanie o cechach gleby, nie mających bezpośredniego odzwierciedlenia w charakterystyce spektralnej. Stosunkowo niedawno wydane artykuły potwierdzają możliwość wykorzystania jej do klasyfikacji profilu glebowego (4, 6, 18). Bardzo obiecującą metodą będzie połączenie spektrometru VIS-NIR z kamerą hiperspektralną pracującą w paśmie widzialnym i bliskiej podczerwieni. Autorzy byli w stanie oznaczyć w małej skali zawartość pierwiastków w profilu glebowym (Al, Fe, Mn, C, N), Ben-Dor i in. (4), udało się również prawidłowo zaklasyfikować profile. Stwierdzono, że poprzez odpowiednie połączenie informacji otrzymanej ze spektrometru polowego, optycznej głowicy zainstalowanej na spektrometrze i dzięki dobraniu odpowiednich modeli wielowymiarowych, możliwym jest opisanie ilościowe i obiektywne całego profilu glebowego *in situ*. Wniosek jest taki, że w praktyce, widmo zawiera łączną informację o poszczególnych parametrach niezbędnych do opisu profilu glebowego.

Alternatywą dla ręcznego kopania profilu, jest zastosowanie sondy profilowej Veris. Technologia ta oferuje sondę hydrauliczną, która umożliwia pomiar spektralny w zakresie VIS-NIR w sondowanym profilu do głębokości 137 cm. Wadą jest to, że system ten jest bardzo kosztowny i skomplikowany w obsłudze.

Mikroorganizmy

Przyszłość spektroskopii bliskiej podczerwieni wydaje się być związana z badaniami możliwości wykorzystania tej metody do przewidywania różnorodnych biologicznych właściwości gleby. Dotychczas pojawiły się już publikacje na ten temat, koncentrując się głównie na biomase, aktywności biologicznej gleby, parametrach oddychania mikroorganizmów glebowych (patrz (7)). Przegląd literatury wskazuje, że istnieją właściwości mikrobiologiczne, które można skutecznie przewidywać z użyciem spektroskopii NIR (8). Najlepsze przewidywania uzyskiwano dla węgla biomasy mikroorganizmów i potencjał denitryfikacji ($R^2 = 0,9$; RMSEP odpowiednio 0,2 i 0,06).

Wnioski

1. Spektroskopia w zakresie VIS-NIR jest metodą tanią, szybką i niewymagającą użycia szkodliwych dla środowiska odczynników chemicznych. Może być wykorzystywana do przewidywania wielu właściwości związanych z żyznością gleby.

2. Zawartość SOC i ihu są jednymi z częściej badanymi właściwościami gleby za pomocą metod spektroskopii w zakresie bliskiej podczerwieni. Uzyskane na podstawie tych badań modele prognostyczne dają bardzo dobre dopasowania tych cech glebowych.
3. Metoda może być wykorzystywana klasyfikacji profili glebowych.
4. Jest ona prawdopodobnie najlepszą alternatywą dla klasycznych metod mapowania tych właściwości, bez potrzeby pobierania setek lub tysięcy próbek.
5. Należy jednak pamiętać, iż przed dokonaniem przewidywania właściwości gleb metodami spektroskopii w podczerwieni należy zbudować dobrze dobrany model zależności pomiędzy wartościami oznaczonymi klasycznie a danymi spektralnymi, co w niektórych przypadkach może wymagać wielu próbek.

Literatura

1. Ackerson J.P., Demattê J.A., Morgan C.L.: Predicting clay content on field-moist intact tropical soils using a dried, ground VisNIR library with external parameter orthogonalization. *Geoderma*, 2015, **259-260**: 196-204.
2. Aïchi H., Fouad Y., Walter C., Viscarra Rossel, R.A., Lili Chabaane Z., Sanaa M.: Regional predictions of soil organic carbon content from spectral reflectance measurements. *Biosystems Engineering*, 2009, **104(3)**: 442-446.
3. Askari M.S., O'Rourke S.M., Holden N.M.: Evaluation of soil quality for agricultural production using visible-near-infrared spectroscopy. *Geoderma*, 2015, **243-244**: 80-91.
4. Ben-Dor E., Heller D., Chudnovsky A.: A Novel Method of Classifying Soil Profiles in the Field using Optical Means. *Soil Science Society of America Journal*, 2008, **72(4)**: 1113.
5. Bisutti I., Hilke I., Raessler M.: Determination of total organic carbon – an overview of current methods. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, **23(10-11)**: 716-726.
6. Buddenbaum H., Steffens M.: The Effects of Spectral Pretreatments on Chemometric Analyses of Soil Profiles Using Laboratory Imaging Spectroscopy. *Applied and Environmental Soil Science*, 2012, **2012(6)**: 1-12.
7. Cécillon L., Barthès B.G., Gomez C., Ertlen D., Genot V., Hedde M., Stevens A., Brun J.J.: Assessment and monitoring of soil quality using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *European Journal of Soil Science*, 2009, **60(5)**: 770-784.
8. Cécillon L., Cassagne N., Czarnes S., Gros R., Brun J.J.: Variable selection in near infrared spectra for the biological characterization of soil and earthworm casts. *Soil Biology and Biochemistry*, 2008, **40(7)**: 1975-1979.
9. Chang C.W., Laird D.A.: Near-infrared reflectance spectroscopic analysis of soil C and N. *Soil Science*, 2002, **167(2)**: 110-116.
10. Chatterjee A., Lal R., Wielopolski L., Martin M.Z., Ebinger M.H.: Evaluation of Different Soil Carbon Determination Methods. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 2009, **28(3)**: 164-178.

11. Christy C.D.: Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2008, **61(1)**: 10-19.
12. Conforti M., Froio R., Matteucci G., Buttafuoco G.: Visible and near infrared spectroscopy for predicting texture in forest soil: an application in southern Italy. *iForest*, 2015, **8(3)**: 339-347.
13. Curcio D., Ciraolo G., D'Asaro F., Minacapilli M.: Prediction of Soil Texture Distributions Using VNIR-SWIR Reflectance Spectroscopy. *Procedia Environmental Sciences*, 2013, **19**: 494-503.
14. Debaene G., Niedźwiecki J., Pecio A.: On-the-go mapping of soil organic carbon content in Western Poland, 2013, 248-251.
15. Debaene G., Niedźwiecki J., Pecio A., Żurek A.: Effect of the number of calibration samples on the prediction of several soil properties at the farm-scale. *Geoderma*, 2014, **214-215**: 114-125.
16. Debaene G., Pikula D., Niedźwiecki J.: Use of VIS-NIRS for land management classification with a support vector machine and prediction of soil organic carbon and other soil properties. *Cienc. Inv. Agr.*, 2014, **41(1)**: 5-6.
17. Demattê J.A., Campos R.C., Alves M.C., Fiorio P.R., Nanni M.R.: Visible-NIR reflectance: a new approach on soil evaluation. *Geoderma*, 2004, **121(1-2)**: 95-112.
18. Demattê J.A., da Silva Terra F.: Spectral pedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. *Geoderma*, 2014, **217-218**: 190-200.
19. Dexter A.R., Czyż E.: Effects of soil management on the dispersibility of clay in a sandy soil. *International Agrophysics*, 2000, **14**: 269-272.
20. Dunn B.W., Beecher H.G., Batten G.D., Ciavarella S.: The potential of near infrared reflectance spectroscopy for soil analysis – A case study from the riverine plain of South Eastern. *Aust. J. Exp. Agric.*, 2002, **42(5)**: 607.
21. Esbensen K., Guyot D., Westad F., Houmoller L.P.: *Multivariate data analysis: In practice: an introduction to multivariate data analysis and experimental design* (5th edition). Oslo, Norway: CAMO, 2010.
22. He Y., Huang M., García A., Hernández A., Song H.: Prediction of soil macronutrients content using near-infrared spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2007, **58(2)**: 144-153.
23. Islam K., Singh B., Schwenke G., McBratney A.: Evaluation of Vertosol soil fertility using ultra-violet, visible and near-infrared reflectance spectroscopy, 2006.
24. Knadel M., Thomsen A., Greve M.H.: Multisensor on-the-go mapping of soil organic carbon content. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, **75(5)**: 1-8.
25. Kuang B., Mouazen A.M.: Calibration of visible and near infrared spectroscopy for soil analysis at the field scale on three European farms. *European Journal of Soil Science*, 2011, **62(4)**: 629-636.
26. Ladoni M., Bahrami H.A., Alavipanah S.K., Norouzi A.A.: Estimating soil organic carbon from soil reflectance: a review. *Precision Agric.*, 2010, **11(1)**: 82-99.
27. Linker R.: Application of FTIR Spectroscopy to agricultural soil analysis.

28. Lynch J.P., St. Clair S.B.: Mineral stress: the missing link in understanding how global climate change will affect plants in real world soils. *Field Crops Research*. 2004, **90(1)**: 101-115.
29. Mouazen A.M.: Classification of soil texture classes by using soil visual near infrared spectroscopy and factorial discriminant analysis techniques, 2005.
30. Niederberger J., Todt B., Boča A., Nitschke R., Kohler M., Kühn P., Bauhus J.: Use of near-infrared spectroscopy to assess phosphorus fractions of different plant availability in forest soils. *Biogeosciences*, 2015, **12(11)**: 3415-3428.
31. Niedźwiecki J., Debaene G.: Nowoczesne chemometryczne metody oznaczania substancji organicznej w glebach. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, 2013, **35(9)**: 199-212.
32. Nocita M., Stevens A., van Wesemael B., Aitkenhead M., Bachmann M., Barthès B., Ben Dor E., Brown D.J., Clairotte M., Csorba A., Dardenne P., Demattê J.A., Genot V., Guerrero C., Knadel M., Montanarella L., Noon C., Ramirez-Lopez L., Robertson J., Sakai H., Soriano-Disla J.M., Shepherd K.D., Stenberg B., Towett E.K., Vargas R., Wetterlind J.: Soil Spectroscopy: An Alternative to Wet Chemistry for Soil Monitoring. In: *Advances in Agronomy*. Elsevier, 2015: 139-159.
33. Paz-Kagan T., Shachak M., Zaady E., Karnieli A. A spectral soil quality index (SSQI) for characterizing soil function in areas of changed land use. *Geoderma*, 2014, **230-231**: 171-184.
34. Pikula D., Rutkowska A. Effect of leguminous crop and fertilization on soil organic carbon in 30-years field experiment. *Plant Soil Environment*, 2014, **60(11)**: 507-511.
35. Reeves J.B., Smith D.B.: The potential of mid- and near-infrared diffuse reflectance spectroscopy for determining major- and trace-element concentrations in soils from a geochemical survey of North America. *Applied Geochemistry*, 2009, **24(8)**: 1472-1481.
36. Rutkowska A., Pikula D.: Effect of Crop Rotation and Nitrogen Fertilization on the Quality and Quantity of Soil Organic Matter. *Soil processes and current trends in quality assessment*. Intech, 2013.
37. Siebielec G., McCarty G.W., Stuczyński T., Reeves III J.B.: Near- and Mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy for measuring soil metal content. *Journal of Environment Quality*, 2004, **33**: 2056-2069.
38. Sleutel S., Neve S. de, Singier B., Hofman G.: Quantification of Organic Carbon in Soils: A Comparison of Methodologies and Assessment of the Carbon Content of Organic Matter. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2007, **38(19-20)**: 2647-2657.
39. St. Clair S.B., Lynch J.P.: The opening of Pandora's Box: climate change impacts on soil fertility and crop nutrition in developing countries. *Plant Soil*, 2010, **335(1-2)**: 101-115.
40. Stenberg B., Viscarra Rossel R.A., Mouazen A.M., Wetterlind J.: Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science. In: *Advances in Agronomy*. Elsevier, 2010: 163-215.
41. Terra F.S., Demattê J.A., Viscarra Rossel R.A.: Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. *Geoderma*, 2015, **255-256**: 81-93.
42. Vågen T.G., Shepherd K.D., Walsh M.G.: Sensing landscape level change in soil fertility following deforestation and conversion in the highlands of Madagascar using Vis-NIR spectroscopy. *Geoderma*, 2006, **133(3-4)**: 281-294.

43. Viscarra Rossel R. A., Rizzo R., Demattê J., Behrens T.: Spatial Modeling of a Soil Fertility Index using Visible–Near-Infrared Spectra and Terrain Attributes. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, **74**(4): 1293.
44. Wenjun J., Zhou S., Jingyi H., Shuo L., Motta A.: In Situ Measurement of Some Soil Properties in Paddy Soil Using Visible and Near-Infrared Spectroscopy. *PLoS ONE*, 2014, **9**(8): e105708.

Adres do korespondencji:

dr Guillaume Debaene
Zakład Gleboznawstwa Erozi i Ochrony Gruntów
IUNG-PIB

ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy

tel.: (81) 4786 776

e-mail: gdebaene@iung.pulawy.pl

Jan Jadczyszyn, Piotr Koza

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

WDRAŻANIE WYBRANYCH PAKIETÓW ROLNO-ŚRODOWISKOWYCH ORAZ ZALESIEŃ NA OBSZARACH PROBLEMOWYCH ROLNICTWA (OPR)*

Słowa kluczowe: Program rolnośrodowiskowy, zalesianie, Obszary Problemowe Rolnictwa, ochrona gleby

Wstęp

Ochrona zasobów glebowych przed degradacją oraz racjonalne ich wykorzystanie w długiej perspektywie czasu jest jednym z głównych priorytetów Wspólnej Polityki Rolnej (WPR) Unii Europejskiej (EU). Działania prośrodowiskowe na poziomie kraju w ramach Programu Rozwoju Obszarów Wiejskich w latach 2007-2013 (PROW 2007-2013) były realizowane w ramach Osi 2 poprzez program rolnośrodowiskowy, *Zalesienie i wsparcie obszarów o niekorzystnych warunkach gospodarowania* (ONW). Działania te są głównymi instrumentami finansowymi rekompensującymi rolnikom usługi ekosystemowe na rzecz ochrony przyrody, w tym stosowanie tradycyjnych metod gospodarowania. Celem programu rolnośrodowiskowego jest ochrona przyrody i zachowanie dobrego stanu środowiska poprzez redukcję presji środowiskowej rolnictwa i maksymalizację jego pozytywnego oddziaływania na różnorodność biologiczną i krajobraz obszarów wiejskich (9). Działania w programie rolnośrodowiskowym wykraczają poza wymogi dobrej kultury rolnej przy zachowaniu wymogów ochrony środowiska, które rolnik musiał spełniać korzystając z płatności obszarowych (JPO i UPO).

Działania ochronne realizowane w ramach pakietów rolnictwa zrównoważonego, rolnictwa ekologicznego oraz ochrony gleb i wód mają szczególne znaczenie na obszarach problemowych rolnictwa (OPR) z uwagi na niekorzystne zjawiska degradacji gleby i zanieczyszczenie wód, nasilenie procesów erozyjnych, niską zawartość materii organicznej oraz zakwaszenie gleb (2, 3, 5, 7, 11).

* Opracowanie wykonano w ramach zadania 2.2 w programie wieloletnim IUNG-PIB.

Autorzy opracowania składają podziękowania ARiMR – Departamentowi Płatności Bezpośrednich oraz Departamentowi Baz Referencyjnych za udostępnienie danych.

Celem realizowanych badań była ocena poziomu wdrażania wybranych pakietów ochronnych w ramach programu rolnośrodowiskowego w skali kraju i poszczególnych województw z uwzględnieniem obszarów problemowych rolnictwa.

Uzyskane wyniki badań wskazują na bardzo duże przestrzenne różnicowanie wdrażania wybranych pakietów programu rolnośrodowiskowego oraz zalesień w poszczególnych województwach. Różnice udziału powierzchni użytków rolnych zajętych pod analizowane działania w stosunku do jednolitej powierzchni obszarowej (JPO) sięgają kilkuset procent. Na obszarach OPR pakiety ochronne są stosowane w znacznie mniejszym stopniu w porównaniu do pozostałych obszarów. Jedynie działania zalesienia prowadzone jest w sposób równomierny zarówno na obszarach OPR jak i poza nimi. Odnotowano niekorzystne trendy we wdrażaniu pakietu *Ochrona gleb i wód*, którego udział w powierzchni objętej jednolitą płatnością obszarową zmniejszył się z 6,1% w roku 2009 do 3,8% w roku 2014. Na obszarach OPR zagrożonych erozją udział ten zmniejszył się z 3,9 do 2,8% (4). Zmiany te świadczą o zmniejszaniu się ochrony zasobów glebowych i wodnych realizowanej w ramach PROW 2007-2013.

Material i metody

Ocenę wdrażania wybranych pakietów PRŚ PROW 2007-2013 oraz działania "Zalesianie" przeprowadzono w oparciu o bazy danych Agencji Modernizacji i Restrukturyzacji Rolnictwa oraz wyników własnych badań uzyskanych w ramach realizacji Programu Wieloletniego IUNG-PIB w latach 2005-2010 i 2011-2015. Z programu rolnośrodowiskowego do oceny wybrano działania mające największy wpływ na ochronę zasobów glebowych i wodnych realizowane w ramach pakietu rolnictwa zrównoważonego, rolnictwa ekologicznego oraz pakietu *Ochrona gleb i wód*. Dodatkowo, ocenie poddano również działanie "Zalesianie", które na obszarach o małej przydatności do produkcji rolnej i obszarach zagrożonych erozyjną degradacją stanowi skuteczną ochronę zasobów glebowych i wodnych.

W pracy poddano analizie wybrane pakiety programu rolnośrodowiskowego PROW 2007-2013, które w największym stopniu oddziałują na ochronę zasobów glebowych i wodnych, tj.:

- Pakiet 1. *Rolnictwo zrównoważone*
- Pakiet 2. *Rolnictwo ekologiczne*
- Pakiet 8. *Ochrona gleb i wód*

Pakiet *Rolnictwa zrównoważonego* skierowany jest do gospodarstw towarowych, a jego celem jest zrationalizowanie intensywności produkcji i zmniejszenie negatywnego oddziaływania na środowisko glebowe i wodne. Wymogi podstawowe tego pakietu dotyczą racjonalnego wykorzystania nawozów w nawiązaniu do aktualnej zasobności gleby i wymagań pokarmowych roślin, ograniczenia zużycia azotu, przechowywania nawozów naturalnych, wymogów stosowania środków ochrony roślin, utrzymania porządku w gospodarstwie i przestrzegania norm w ochronie

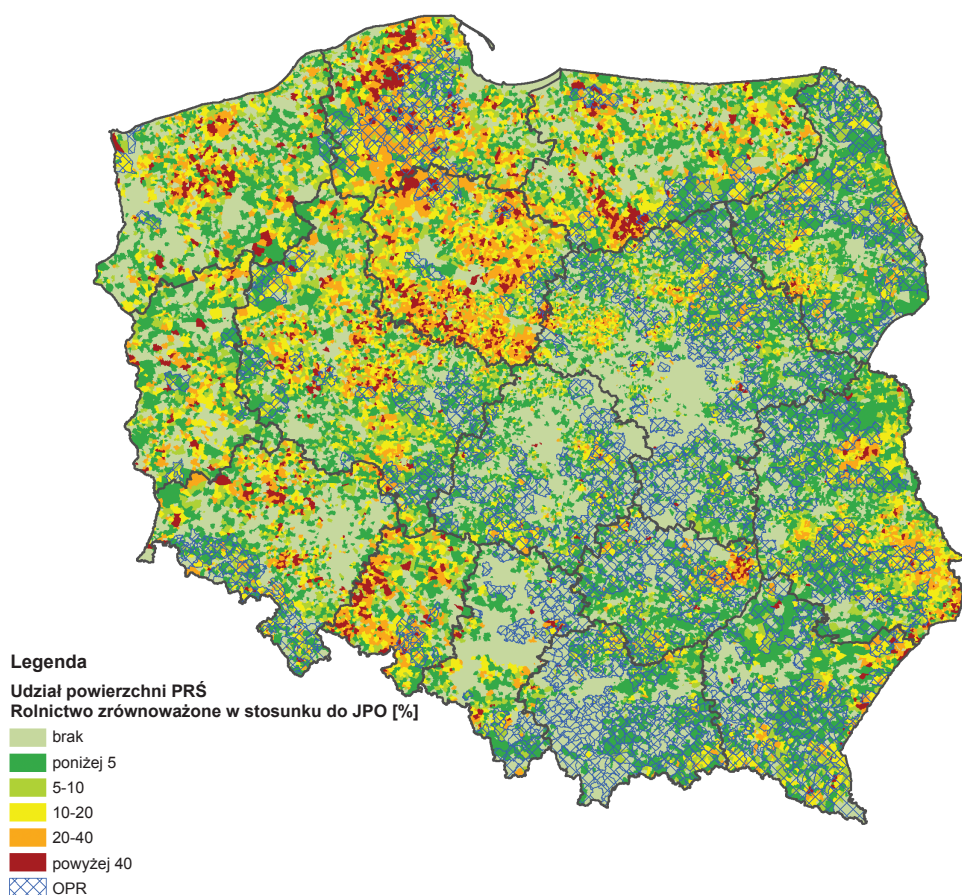
przyrody (8). Pakiet *Rolnictwa ekologicznego* polega na wdrażaniu w gospodarstwie zasad produkcji rolnej zgodnej z przepisami o rolnictwie ekologicznym, utrzymaniu kultury rolnej, dbałości o stan fitosanitarny roślin i ochronę gleby. Jest to sposób na zrównoważoną produkcję roślinną i zwierzęcą w gospodarstwie oparty na środkach pochodzenia biologicznego, przy równoczesnym zaniechaniu stosowania w procesie produkcji żywności środków chemii rolnej, weterynaryjnej i spożywczej (10). Głównym celem pakietu *Ochrona gleb i wód* jest ograniczanie erozyjnej degradacji gleby oraz ochrona wód powierzchniowych i gruntowych przed zanieczyszczeniem azotanami pochodzenia rolniczego (1). Działania ochronne pakietu realizowane są poprzez odpowiedni dobór do warunków glebowo-klimatycznych i wodnych roślin uprawianych na zieloną biomasę. W pakiecie stosowane były 3 warianty ochrony: wsiewki poplonowe, międzyplon ozimy i międzyplon ścierniskowy.

Na podstawie bazy danych ARiMR obliczono powierzchnie użytków rolnych zajętych pod analizowane pakiety PRŚ oraz zalesianie w poszczególnych obrębach geodezyjnych. Następnie obliczono udziały tych powierzchni w stosunku do jednolitej powierzchni obszarowej (JPO) objętej dopłatami obszarowymi w ramach PROW 2007-2013. Zestawienia udziałów powierzchni wykonano oddzielnie dla obszarów problemowych rolnictwa oraz poza nimi w odniesieniu do poszczególnych województw. W obliczeniach wykorzystano obszary OPR zdefiniowane zgodnie z metodyką opisaną w literaturze z zakresu obszarów problemowych rolnictwa (2, 6). Na podstawie przeprowadzonych obliczeń opracowano mapy udziału użytków rolnych objętych poszczególnymi pakietami oraz zalesianiem. Użytki rolne zajęte pod pakiety przedstawiono na mapach w klasach udziału procentowego z rozdzielczością do obrębu geodezyjnego. Wyniki zaprezentowano na tle obszarów OPR. W oparciu o dane literaturowe (4) dokonano porównania powierzchni zajętej pod pakiet *Ochrona gleb i wód* w roku 2014 oraz 2009 na obszarach OPR zagrożonych erozją wodną oraz pozostałych terenach.

Wyniki badań

Wyniki oceny analizowanych pakietów ochronnych wdrażanych w ramach programu rolnośrodowiskowego (PRŚ) PRW 2007-2013, przeprowadzonej na podstawie danych ARiMR, wykazały ich duże przestrzenne zróżnicowanie. Różnice te występują zarówno na obszarach OPR, jak i poza nimi. Powierzchnie użytków rolnych zajętych pod pakiet *Rolnictwa zrównoważonego* występują głównie w północnej i zachodniej części Polski (rys. 1). Obszary Polski centralnej i południowej charakteryzują się najmniejszym udziałem tego pakietu. Średni udział użytków rolnych zajętych pod pakiet *Rolnictwa zrównoważonego* w stosunku do jednolitej powierzchni obszarowej (JPO) na obszarach problemowych rolnictwa (OPR) wynosi 5,6%, a na obszarach pozostałych, pozaproblemowych, jest prawie dwukrotnie większy i wynosi 10,0% (tab. 1). Największy odsetek tego pakietu na obszarach OPR odnotowano w województwie

pomorskim 17,1%, opolskim 16,1% i kujawsko-pomorskim 15,9%. W województwie małopolskim, w którym aż 75% gmin należy do obszarów OPR, udział rolnictwa zrównoważonego w ich granicach wynosi 2,6%, a na pozostałych gruntach 3,6% (tab. 1). W kolejnych województwach rolnictwo zrównoważone na obszarach OPR stosowane jest w nieco większym zakresie, zbliżonym do średniego w kraju, i tak np. w województwie świętokrzyskim udział ten wynosi 6,9%, podkarpackim 5,8%, podlaskim 5,6%, a mazowieckim zaledwie 3,0%. Przestrzenny rozkład pakietu *Rolnictwa zrównoważonego* na obszarach OPR nie jest obecnie korzystny i ma mniejszą siłę oddziaływania na przeciwdziałanie niekorzystnym procesom w porównaniu do obszarów pozostałych.



Rys. 1. Mapa udziału użytków rolnych objętych pakietem 1. *Rolnictwo zrównoważone* na tle obszarów OPR

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych ARiMR

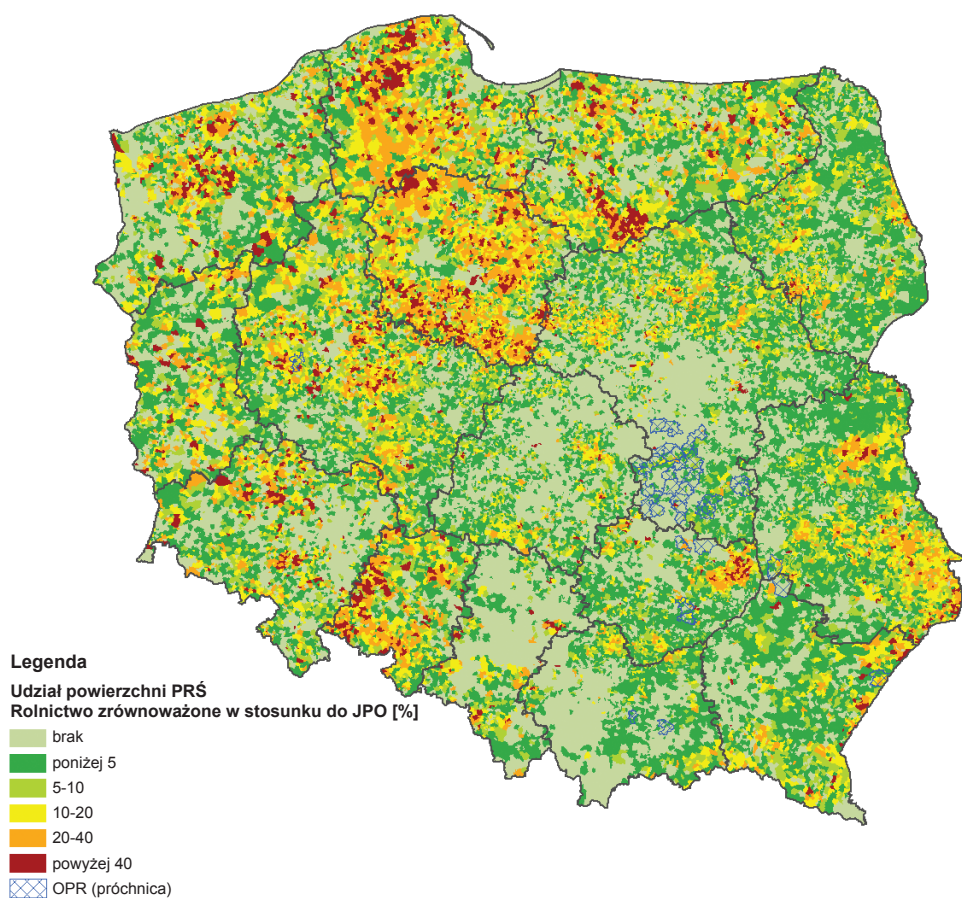
Tabela 1

Udział powierzchni UR objętych pakietem 1. *Rolnictwo zrównoważone*
w stosunku do powierzchni jednolitej płatności obszarowej JPO na obszarach OPR i poza nimi

Województwo	Udział rolnictwa zrównoważonego (%)	
	obszary OPR	obszary pozostałe
dolnośląskie	6,1	8,5
kujawsko-pomorskie	15,9	21,6
lubelskie	5,7	9,7
lubuskie	3,0	8,4
łódzkie	3,9	2,4
małopolskie	2,6	3,6
mazowieckie	3,0	4,8
opolskie	16,1	16,9
podkarpackie	5,8	6,5
podlaskie	5,6	5,0
pomorskie	17,1	16,1
śląskie	1,9	4,8
świętokrzyskie	6,9	6,2
warmińsko-mazurskie	10,7	11,3
wielkopolskie	5,4	10,0
zachodniopomorskie	3,8	9,5
Polska	5,6	10,0

Rozmieszczenie użytków rolnych objętych pakietem *Rolnictwa zrównoważonego* na tle obszarów OPR o bardzo niskiej zawartości próchnicy w glebie (OPR – próchnica) przedstawiono na rysunku 2. Gminy o bardzo niskiej zawartości próchnicy skupione są głównie w południowej części województwa mazowieckiego i znajdują się poza strefą największego udziału wspomnianego pakietu. Średni udział użytków rolnych zajętych pod realizację tego pakietu na obszarach OPR o niskiej zawartości próchnicy wynosi 2,6% i jest ponad trzykrotnie mniejszy w porównaniu do pozostałych obszarów, gdzie udział ten wynosi 8,8% (tab. 2). W województwie mazowieckim, w którym znajduje się większość gmin (74% liczby gmin w kraju) włączonych do obszarów OPR z bardzo niską zawartością próchnicy w Polsce, udział użytków rolnych zajętych pod pakiet rolnictwa zrównoważonego wynosił zaledwie 1,4%, czyli był prawie dwukrotnie niższy w stosunku do pozostałych obszarów (tab. 2). Tak niski udział działań realizowanych w ramach rolnictwa zrównoważonego może świadczyć o bardzo niskim potencjale produkcyjnym gleb i zdecydowanie mniejszym występowaniu gospodarstw towarowych. Mniejsze zainteresowanie rolników

pozyskaniem dodatkowych środków za usługi środowiskowe w ramach programu rolnośrodowiskowego może być też objawem słabości rolnictwa na tych obszarach. Prowadzenie produkcji rolniczej na glebach o bardzo niskiej zawartości substancji organicznej bez należytego przestrzegania zasad dobrej kultury rolnej, stosowania nawozów organicznych i utrzymania w płodozmianie odpowiedniego udziału roślin wzbogacających glebę w materię organiczną, może prowadzić do dalszego spadku zawartości próchnicy, pogorszenia właściwości fizykochemicznych i degradacji gleby.



Rys. 2. Mapa udziału użytków rolnych objętych pakietem 1. *Rolnictwo zrównoważone* na tle obszarów OPR o bardzo niskiej zawartości próchnicy

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych ARiMR

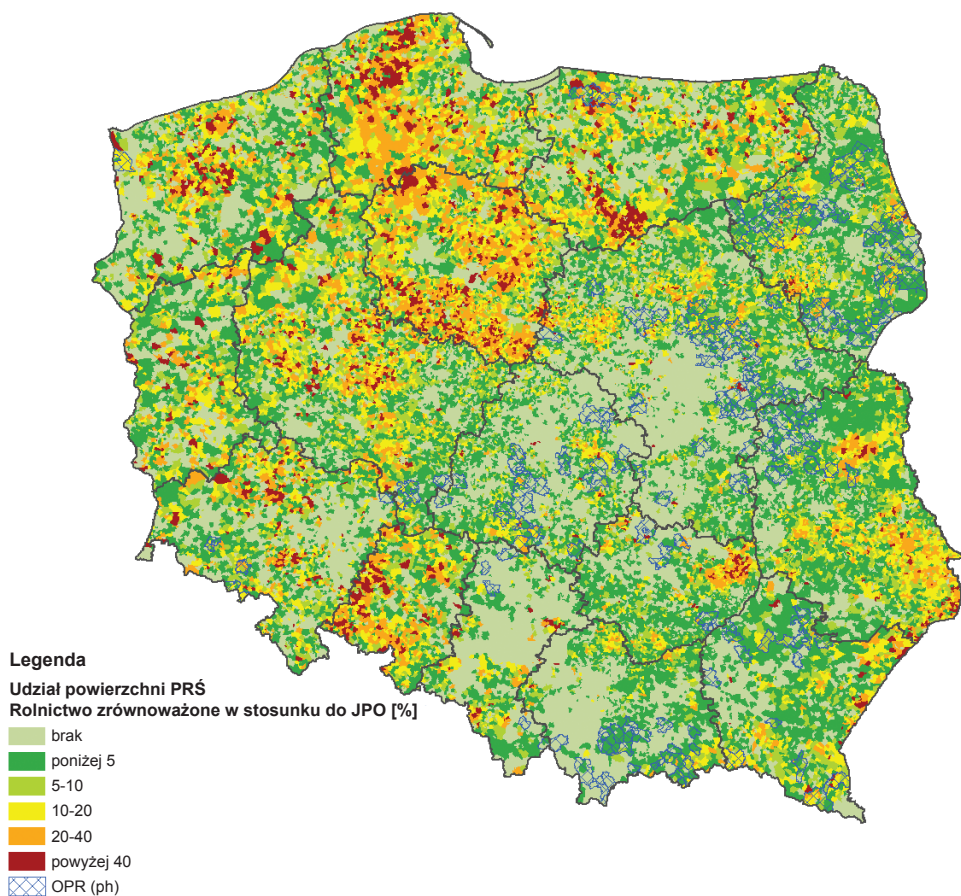
Tabela 2

Udział powierzchni UR objętych pakietem 1. *Rolnictwo zrównoważone* w stosunku do powierzchni jednolitej płatności obszarowej JPO na obszarach OPR – o bardzo niskiej zawartości próchnicy i poza nimi

Województwo	Udział rolnictwa zrównoważonego (%)	
	OPR – b. niska zawartość próchnicy	obszary pozostałe
dolnośląskie	-	8,1
kujawsko-pomorskie	-	21,3
lubelskie	8,4	8,1
lubuskie	-	8,3
łódzkie	-	3,0
małopolskie	0,2	2,9
mazowieckie	1,4	4,1
opolskie	-	16,8
podkarpackie	10,0	6,0
podlaskie	-	5,3
pomorskie	-	16,3
śląskie	-	4,0
świętokrzyskie	4,3	6,6
warmińsko-mazurskie	-	11,2
wielkopolskie	12,2	9,2
zachodniopomorskie	-	9,4
Polska	2,6	8,8

Kolejne analizy pakietu Rolnictwa zrównoważonego przeprowadzono na tle obszarów problemowych rolnictwa o silnie kwaśnych glebach (OPR – pH). W skali kraju do obszarów OPR o silnie kwaśnych glebach zakwalifikowanych jest 176 gmin (6). Największe skupiska tych gmin znajdują się w części środkowej, wschodniej oraz południowej, obejmując teren województwa mazowieckiego, łódzkiego, podlaskiego oraz, w mniejszym stopniu, obszar województwa małopolskiego i podkarpackiego (rys. 3). Średni wskaźnik udziału rolnictwa zrównoważonego w stosunku do jednolitej powierzchni obszarowej (JPO) na obszarach problemowych rolnictwa o bardzo niskim odczynie gleby wynosi 4,2%. Na pozostałych terenach wskaźnik ten jest ponad dwukrotnie większy i wynosi 9,0% (tab. 3). W strefie obszarów OPR o silnie kwaśnych glebach jedynie w województwie podlaskim udział rolnictwa zrównoważonego jest większy od średniego wskaźnika dla kraju i wynosi 5,7%. W pozostałych województwach np. mazowieckim i łódzkim udział ten jest mniejszy i wynosi odpowiednio

2,7% oraz 3,6%. W glebach silnie zakwaszonych występują zakłócenia w pobieraniu składników mineralnych przez rośliny i ryzyko wymywania składników mineralnych, w tym rozpuszczalnych form glinu i metali ciężkich. Wdrażanie pakietu *Rolnictwa zrównoważonego* jest gwarancją systematycznego monitorowania odczynu gleby i stosowania na odpowiednim poziomie nawozów wapniowych i zmniejszenia ryzyka negatywnego oddziaływania produkcji rolniczej na jakość gleb, wód powierzchniowych oraz gruntowych.



Rys. 3. Mapa udziału użytków rolnych objętych pakietem 1. *Rolnictwo zrównoważone* na tle obszarów OPR – o silnie kwaśnych glebach

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych ARiMR

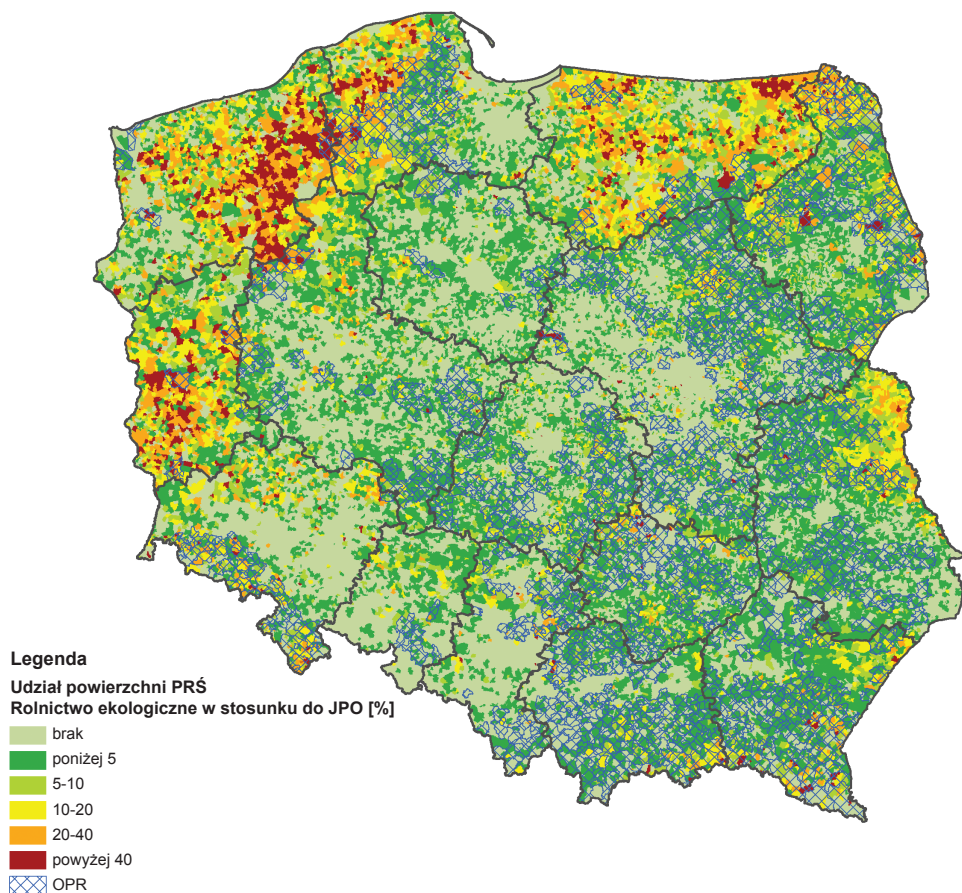
Tabela 3

Udział powierzchni UR objętych pakietem 1. *Rolnictwo zrównoważone* w stosunku do powierzchni jednolitej płatności obszarowej JPO na obszarach OPR – o silnie kwaśnych glebach i poza nimi

Województwo	Udział rolnictwa zrównoważonego (%)	
	OPR - pH	obszary pozostałe
dolnośląskie	8,6	8,1
kujawsko-pomorskie	-	21,3
lubelskie	1,8	8,6
lubuskie	-	8,3
łódzkie	3,6	2,9
małopolskie	1,4	3,0
mazowieckie	2,7	4,1
opolskie	-	16,8
podkarpackie	4,2	6,2
podlaskie	5,7	5,1
pomorskie	-	16,3
śląskie	0,2	4,1
świętokrzyskie	4,0	6,6
warmińsko-mazurskie	19,8	11,1
wielkopolskie	3,3	9,3
zachodniopomorskie	13,4	9,4
Polska	4,2	9,0

Przestrzenny rozkład wdrażania pakietu *Rolnictwo ekologiczne* w kraju zdecydowanie różni się od pakietu *Rolnictwa zrównoważonego* (rys. 4). Średni wskaźnik udziału tego pakietu w stosunku do jednolitej powierzchni obszarowej (JPO) w kraju wynosi 5,3% (tab. 4). Regionalny udział jest bardzo zróżnicowany, od 15,4% w województwie zachodniopomorskim oraz 13,2 i 12,5%, odpowiednio w województwach warmińsko-mazurskim i lubuskim, do około 1% w województwie opolskim i kujawsko-pomorskim. Największe skupiska tego pakietu w granicach obrębów geodezyjnych, o udziale przekraczającym nawet 40%, występują w Polsce północno-zachodniej, zachodniej i północnej. Średni udział rolnictwa ekologicznego na obszarach problemowych rolnictwa w kraju wynosi 4,3%, a na pozostałych terenach 5,3% (tab. 4). W województwach o większych skupiskach gmin zakwalifikowanych do obszarów OPR udział tego pakietu jest znacznie niższy od wartości średniej, i tak w województwie mazowieckim wynosi 2,3%, małopolskim – 2,5%, świętokrzyskim – 2,2%, a lubelskim – 2,6%. Jedynie w województwie pomorskim i podlaskim udział tego pakietu jest ponad dwukrotnie większy od średniej dla kraju i wynosi

odpowiednio 10,2 i 8,9%. Wdrażanie rolnictwa ekologicznego z utrzymaniem zrównoważonej produkcji roślinnej i zwierzęcej oraz wyłącznym stosowaniu nawozów pochodzenia biologicznego może przyczynić się do utrzymania zawartości próchnicy w glebie, a w dłuższej perspektywie czasu do wzrostu jej zawartości.



Rys. 4. Mapa udziału użytków rolnych objętych pakietem 2. *Rolnictwo ekologiczne* na tle obszarów OPR

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych ARiMR

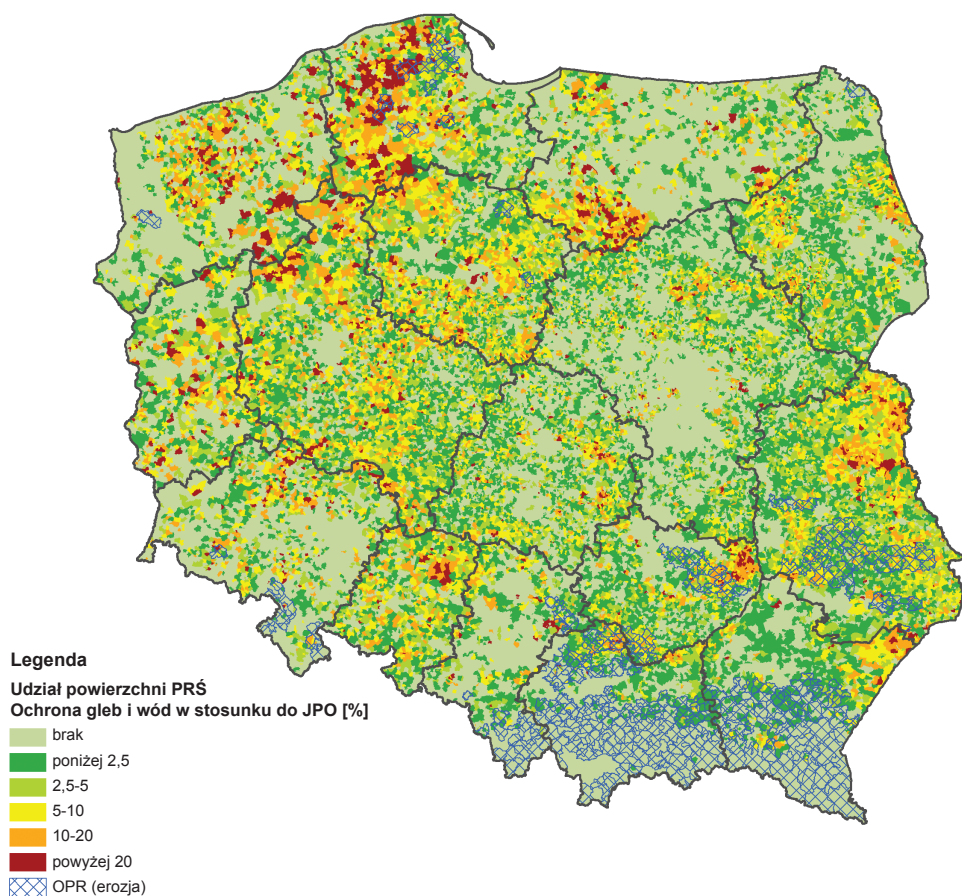
Tabela 4

Udział powierzchni UR objętych pakietem 2. *Rolnictwo ekologiczne* w stosunku do powierzchni jednolitej płatności obszarowej JPO na obszarach OPR i poza nimi

Województwo	Udział rolnictwa ekologicznego (%)	
	obszary OPR	Poza OPR
dolnośląskie	9,8	2,9
kujawsko-pomorskie	2,2	1,4
lubelskie	2,6	4,0
lubuskie	24,4	12,5
łódzkie	2,5	1,7
małopolskie	2,5	1,7
mazowieckie	2,3	1,6
opolskie	0,7	1,3
podkarpackie	4,1	3,5
podlaskie	8,9	4,2
pomorskie	10,2	7,9
śląskie	1,9	2,0
świętokrzyskie	2,2	2,7
warmińsko-mazurskie	9,6	13,2
wielkopolskie	3,7	2,2
zachodniopomorskie	36,7	15,4
Polska	4,3	5,3

Pakiet *Ochrona gleb i wód* jest najważniejszym działaniem w ramach PRŚ PROW 2007-2013 dedykowanym ochronie zasobów glebowych przed degradacją w wyniku procesów erozyjnych i spadku zawartości glebowej materii organicznej oraz ochronie zasobów wodnych przed zanieczyszczeniem substancjami chemicznymi pochodzenia rolniczego. Uprawiane na zieloną masę poplony i międzyplony skutecznie chronią glebę przed erozją w okresie jesienno-zimowym oraz pobierają nadwyżkę łatwo rozpuszczalnych azotanów, które stanowią źródło zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych w tym okresie. Rozkład przestrzenny wdrażania tego działania w skali kraju jest zróżnicowany regionalnie (rys. 5). Obszary OPR zagrożone erozją chronione są w mniejszym stopniu w porównaniu do pozostałych obszarów. Udział użytków rolnych w kraju objętych działaniami pakietu *Ochrona gleb i wód* na obszarach zagrożonych erozją wynosi średnio 2,8%, a na pozostałych obszarach – 3,8% (tab. 5). Na obszarach o największym zagrożeniu erozją w województwie małopolskim i podkarpackim udział pakietu jest najniższy w skali kraju i wynosi zaledwie 1,3 i 0,8%. Nieco większej ochronie podlegają użytki rolne zagrożone erozją w województwie

pomorskim, świętokrzyskim oraz lubelskim, gdzie udział pakietu *Ochrona gleb i wód* wynosi odpowiednio 13,6, 5,6 i 4,0%. Regionalnie, w kilku województwach, w tym m.in. pomorskim, wielkopolskim, zachodnio-pomorskim, warmińsko-mazurskim, lubuskim i lubelskim występują obręby geodezyjne, w których udział użytków rolnych objętych pakietem *Ochrona gleb i wód* w stosunku powierzchni JPO przekracza nawet 20%. Niestety, nie są to obszary zagrożone w największym stopniu procesami erozyjnej degradacji gleb.



Rys. 5. Mapa udziału powierzchni objętej pakietem 8. *Ochrona gleb i wód* na tle obszarów OPR - zagrożonych erozją wodną

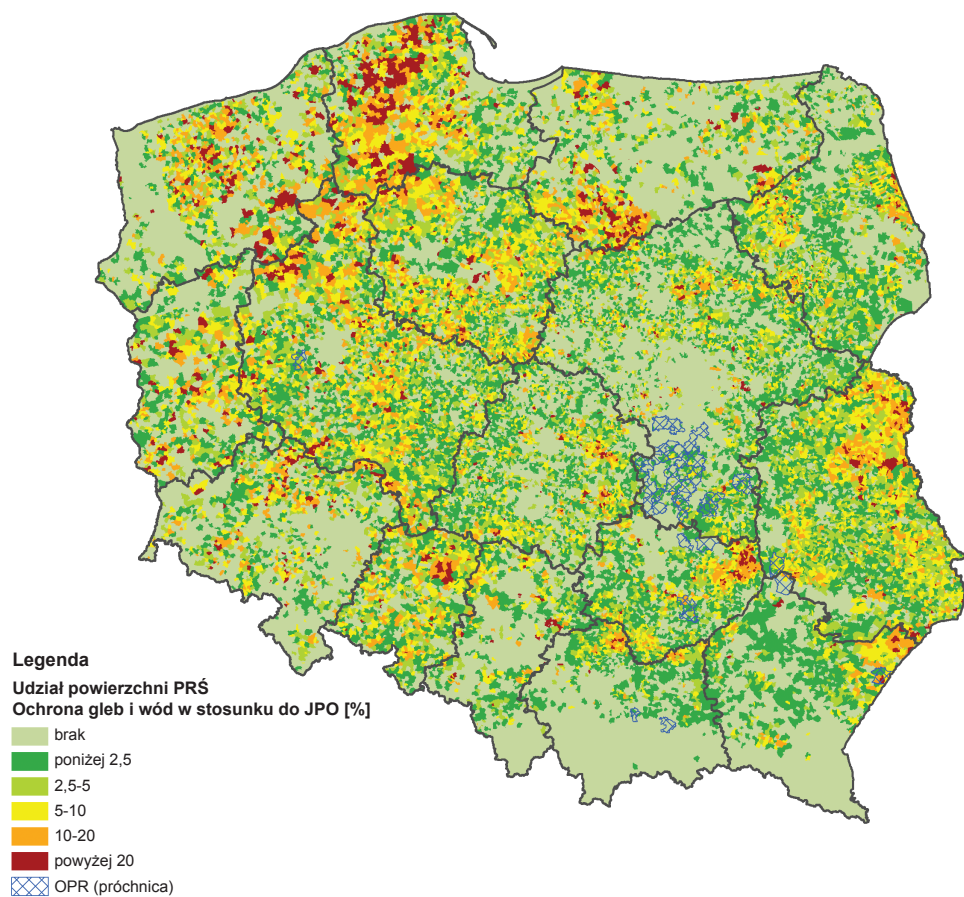
Źródło: opracowanie własne na podstawie danych ARiMR 2014

Tabela 5

Udział powierzchni UR objętych pakietem 8. *Ochrona gleb i wód* w stosunku do powierzchni jednolitej płatności obszarowej (JPO) na obszarach OPR – zagrożonych erozją wodną i poza nimi

Województwo	Udział pakietu 8. <i>Ochrona gleb i wód</i>	
	obszary OPR – zagrożone erozją	obszary pozostałe
dolnośląskie	1,7	2,8
kujawsko-pomorskie	3,6	5,4
lubelskie	4,0	4,9
lubuskie	-	4,2
łódzkie	-	2,6
małopolskie	1,3	2,0
mazowieckie	-	1,9
opolskie	-	4,4
podkarpackie	0,8	3,4
podlaskie	0,7	2,9
pomorskie	13,6	7,5
śląskie	1,2	2,4
świętokrzyskie	5,6	3,6
warmińsko-mazurskie	-	3,6
wielkopolskie	-	4,8
zachodniopomorskie	0,0	4,3
Polska	2,8	3,8

Wyniki przeprowadzonych analiz wskazują na bardzo niski udział pakietu *Ochrona gleb i wód* na obszarach OPR o niskiej zawartości próchnicy, który wynosi zaledwie 1,8% i jest ponad dwukrotnie niższy w porównaniu do pozostałych obszarów (rys. 6, tab. 6). W województwie mazowieckim, na które przypada większość gmin zakwalifikowanych do obszarów OPR o bardzo niskiej zawartości próchnicy, udział tego pakietu sięga zaledwie 1,0% i jest dwukrotnie mniejszy w stosunku do pozostałych użytków rolnych w tym województwie.



Rys. 6. Mapa udziału powierzchni objętej pakietem 8. *Ochrona gleb i wód*
na tle obszarów OPR – o bardzo niskiej zawartości próchnicy

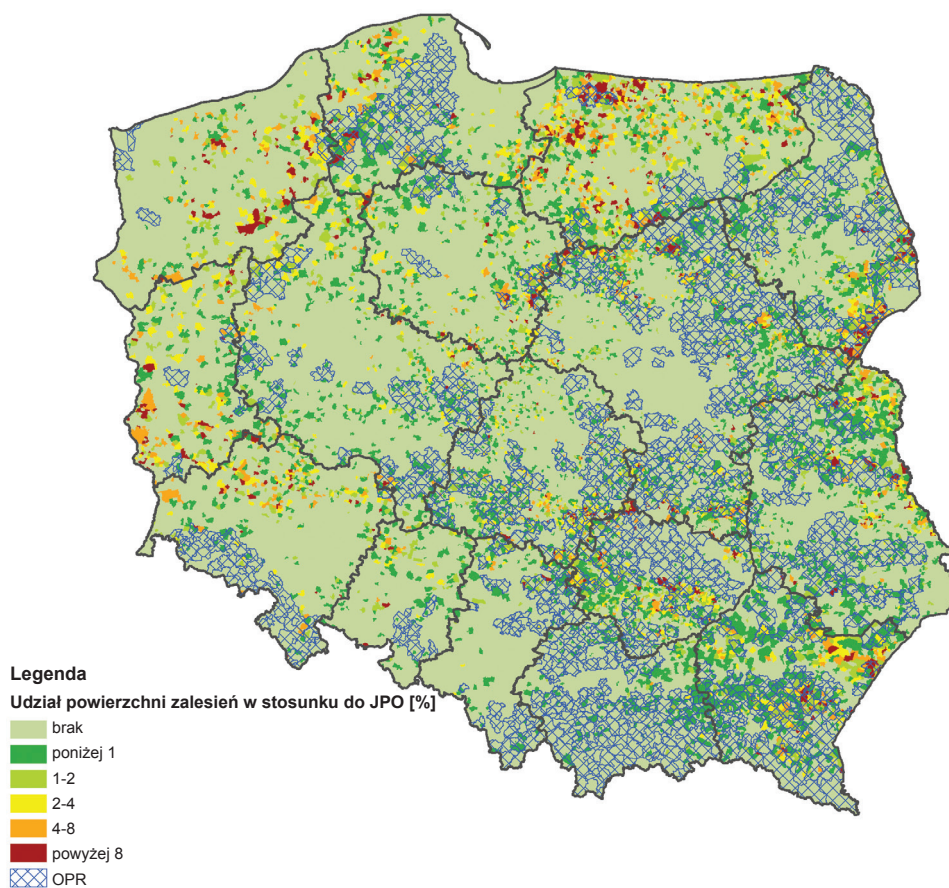
Źródło: opracowanie własne na podstawie danych ARiMR 2014

Tabela 6

Udział powierzchni UR objętych pakietem 8. *Ochrona gleb i wód* w stosunku do powierzchni jednolitej płatności obszarowej (JPO) na obszarach OPR – o bardzo niskiej zawartości próchnicy

Województwo	Udział pakietu 8. <i>Ochrona gleb i wód</i>	
	OPR (próchnica)	obszary pozostałe
dolnośląskie	-	2,7
kujawsko-pomorskie	-	5,4
lubelskie	4,5	4,7
lubuskie	-	4,2
łódzkie	-	2,6
małopolskie	0,0	1,6
mazowieckie	1,0	2,0
opolskie	-	4,4
podkarpackie	10,5	2,2
podlaskie	-	2,9
pomorskie	-	7,9
śląskie	-	2,2
świętokrzyskie	3,5	4,1
warmińsko-mazurskie	-	3,6
wielkopolskie	3,2	4,8
zachodniopomorskie	-	4,3
Polska	1,8	3,8

Udział użytków rolnych zalesionych w Polsce w ramach programu PROW na koniec 2014 roku wyniósł 0,5% (tab. 7). Proces zalesiania realizowany jest w sposób równomierny zarówno na obszarach OPR, jak i poza nimi. Jednak w skali kraju występują regiony i województwa, w których odnotowano znaczne zwiększy wskaźnik zalesiania w pojedynczych obrębach geodezyjnych, przekraczający nawet 8% (rys. 7). Lokalnie, największe udziały nowych zalesień na użytkach rolnych w obrębach geodezyjnych odnotowano w województwie warmińsko-mazurskim, lubuskim, podkarpackim i zachodniopomorskim (rys. 7). Mając na uwadze niższą przydatność użytków rolnych dla rolnictwa na obszarach OPR oraz występujące zagrożenia degradacji gleby można stwierdzić, że proces zalesiania na tych obszarach następuje w niewystarczającym stopniu w porównaniu do pozostałych.



Rys. 7. Mapa udziału powierzchni objętej działaniem "Zalesianie" na tle obszarów OPR

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych ARiMR 2014

Tabela 7

Udział powierzchni UR objętych działaniem "Zalesianie" w stosunku do powierzchni jednolitej płatności obszarowej (JPO) na obszarach OPR i terenach pozostałych

Województwo	Udział UR zalesionych (%)	
	obszary OPR	poza OPR
dolnośląskie	0,2	0,4
kujawsko-pomorskie	1,4	0,3
lubelskie	0,3	0,4
lubuskie	1,9	0,8
łódzkie	0,5	0,2
małopolskie	0,1	0,1
mazowieckie	0,4	0,3
opolskie	0,0	0,2
podkarpackie	0,9	0,8
podlaskie	0,6	0,2
pomorskie	0,5	0,6
śląskie	0,1	0,1
świętokrzyskie	0,5	0,7
warmińsko-mazurskie	2,1	1,4
wielkopolskie	0,2	0,2
zachodniopomorskie	0,8	0,6
Polska	0,5	0,5

Podsumowanie

Analiza wybranych pakietów w programie rolnośrodowiskowym uwidoczniła znaczące różnice w powierzchni użytków rolnych przeznaczanych pod usługi środowiskowe na obszarach problemowych rolnictwa (OPR) i poza nimi. Największe różnice wystąpiły w wdrażaniu pakietu rolnictwa zrównoważonego na obszarach o bardzo niskiej zawartości próchnicy (ponad trzykrotna różnica) oraz rolnictwa zrównoważonego na obszarach gleb o bardzo niskim pH (ponad dwukrotna różnica). Z jednej strony różnice te świadczą o małej konkurencyjności obszarów problemowych w zakresie produkcji towarowej, której pewnym wyznacznikiem może być rolnictwo zrównoważone, z drugiej strony o występowaniu na obszarach OPR zwiększonego ryzyka degradacji gleby na skutek jej silnego zakwaszenia i ubytku materii organicznej. Badania wykazały również mniejszy udział pakietu ochrony gleb i wód na obszarach OPR, zarówno w gminach zagrożonych erozją wodną,

jak i w gminach o niskiej zawartości materii organicznej. Mając na uwadze zwiększone ryzyko występowania procesów degradacji gleby na obszarach OPR relacje te należy odwrócić, stosując instrumenty regionalizacji działań ochronnych odpowiednie do oceny ryzyka oraz regulacji finansowych i zachęt ekonomicznych dla rolników. Proces zalesiania użytków rolnych zachodzi w sposób równomierny zarówno na obszarach OPR, jak i poza nimi. Jednak większe zagrożenie degradacji gleby i niski potencjał produkcyjny powinny być przyczyną zwiększenia wskaźnika zalesień użytków rolnych na obszarach OPR. Wyniki badań uwiaryściły niekorzystne trendy we wdrażaniu pakietu *Ochrona gleb i wód* w latach 2009 i 2014. Udział powierzchni tego pakietu w stosunku do jednolitej płatności obszarowej na obszarach OPR zagrożonych erozją zmniejszył się z 3,9 do 2,8%, a na pozostałych obszarach z 6,1 do 3,8% (4). Tak duże zmiany w powierzchni, na której świadczone są działania w ramach tego pakietu świadczą o realnym zmniejszeniu ochrony zasobów glebowych i wodnych w ostatnich latach.

Literatura

1. D u e r I.: Ochrona gleb i wód. Biblioteczka programu rolnośrodowiskowego 2007-2013. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Warszawa, 2011.
2. F i l i p i a k K., J a d c z y z y n J.: Kryteria wyboru i ocena obszarów problemowych rolnictwa w Polsce. Studia i Raporty IUNG-PIB, Puławy, 2008, **12**: 103-111.
3. F i l i p i a k K.: Uwarunkowania produkcji rolniczej na obszarach gleb silnie zakwaszonych. Studia i Raporty IUNG-PIB, Puławy, 2008, **12**: 113-122.
4. J a d c z y z y n J., K o z a P.: Program rolnośrodowiskowy i zalesienia na obszarach problemowych rolnictwa zagrożonych erozją wodną. Studia i Raporty IUNG-PIB, Puławy, 2011, **27(1)**: 9-17.
5. J a d c z y z y n J.: Ocena warunków przyrodniczo-ekonomicznych gospodarstw na obszarach zagrożonych erozją wodną w Polsce. Studia i Raporty IUNG-PIB, Puławy, 2008, **12**: 155-164.
6. J a d c z y z y n J.: Regionalne zróżnicowanie obszarów problemowych rolnictwa (OPR) w Polsce. Instrukcja upowszechnieniowa IUNG-PIB, Nr **163**, Puławy, 2009.
7. J o ŋ c z y k K., J a d c z y z y n J., F i l i p i a k K., S t u c z y ŋ s k i T.: Przestrzenne zróżnicowanie zawartości materii organicznej w glebach Polski w kontekście ochrony gleb i ich przyrodniczego wykorzystania. Studia i Raporty IUNG-PIB, Puławy, 2008, **12**: 145-154.
8. K r z y s z t o f o r s k i M.: Rolnictwo zrównoważone. Biblioteczka programu rolnośrodowiskowego 2007-2013. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Warszawa, 2011.
9. K u c h a r s k a A.: Przewodnik po programie rolnośrodowiskowym. Biblioteczka programu rolnośrodowiskowego 2007-2013. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Warszawa, 2011.
10. M o t y k a T.: Rolnictwo ekologiczne programu rolnośrodowiskowego 2007-2013. Biblioteczka programu rolnośrodowiskowego 2007-2013. Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi. Warszawa, 2011.

11. Siebielec G., Stuczyński T., Terelak H., Filipiak K., Koza P., Korzeniowska-Pucułek R., Łopatka A., Jadczyżyn J.: Uwarunkowania produkcji rolniczej w regionach o dużym udziale gleb zanieczyszczonych metalami śladowymi. *Studia i Raporty IUNG-PIB*, Puławy, 2008, **12**: 123-143.
-

Adres do korespondencji:

dr Jan Jadczyżyn
Zakład Gleboznawstwa Erozji i Ochrony Gruntów
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel. (81) 47 86 779
email: JanJ@iung.pulawy.pl

**Bożena Smreczak, Jan Jadczyszyn, Agnieszka Klimkowicz-Pawlas,
Aleksandra Ukalska-Jaruga**

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

STAN ZANIECZYSZCZENIA GLEB PIERWIASTKAMI ŚLADOWYMI ORAZ STRUKTURA UŻYTKOWANIA GRUNTÓW W REJONIE OLKUSZA*

Słowa kluczowe: zanieczyszczenie, pierwiastki śladowe, biodostępność metali

Wstęp

Zanieczyszczenie gleb jest jednym z ośmiu najważniejszych zagrożeń wymienianych w dokumencie Komisji Europejskiej „*Strategia tematyczna w dziedzinie ochrony gleby*” (23). Gleby zanieczyszczone pierwiastkami śladowymi od dawna pozostają w kręgu zainteresowań nauk przyrodniczych i rolniczych ze względu na potencjalną toksyczność metali dla organizmów żywych oraz możliwość przechodzenia do łańcucha pokarmowego człowieka (21). Większość pierwiastków śladowych, w tym miedź, cynk czy bor, pełni istotną rolę w organizmach roślin i zwierząt, ponieważ są niezbędnymi składnikami białek i enzymów. Dla pierwiastków takich jak ołów, kadm, arsen czy rtęć dotychczas nie stwierdzono znaczącej funkcji fizjologicznej, ale ich wysokie stężenia w tkankach ludzi prowadzą do wielu bardzo poważnych problemów zdrowotnych (17). Ocenia się, że najważniejszym źródłem narażenia człowieka na potencjalnie toksyczne pierwiastki są produkty żywnościowe, dlatego powinny podlegać stałej kontroli. Bardzo ważną rolę w diecie pełnią produkty roślinne, co powoduje, że równie ważna jest znajomość stanu zanieczyszczenia gleb użytkowanych rolniczo. W naszym kraju ocena gleb ornych pod względem zawartości m.in. pierwiastków śladowych jest prowadzona od 1995 r., w odstępach pięcioletnich, w programie *Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce* (33). Program ten jest częścią Państwowego Monitoringu Środowiska i obejmuje 216 stałych punktów kontrolnych (33).

Pierwiastki śladowe w glebach pochodzą ze źródeł naturalnych i antropogenicznych. Źródła naturalne są związane z właściwościami skały macierzystej lub dopływem do gleb składników zawierających pierwiastki np. w wyniku erupcji wulkanów

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

czy pożarów lasów (21). Źródła antropogeniczne metali to działalność rolnicza, w tym stosowanie osadów ściekowych, nawozów mineralnych i organicznych, pestycydów oraz działalność przemysłowa, głównie wydobywcę i przetwórstwo rud metali. Na obszarach uprzemysłowionych większość gleb podlega w mniejszym lub większym stopniu wpływom antropogenicznym. Ilość metali, które dostają się do gleb w wyniku działalności człowieka często przewyższa ich stężenia w utworach naturalnych (17, 18). Pierwiastki śladowe pochodzące z różnych źródeł podlegają w glebach cyklowi biogeochemicznemu (17). Ich transport w profilach glebowych, przemieszczanie do wód gruntowych, dostępność i oddziaływanie na organizmy żywe zależy przede wszystkim od właściwości gleb m.in. zawartości iłu koloidalnego, tlenków żelaza i glinu, odczynu, potencjału redox, zawartości materii organicznej, charakteru pierwiastka oraz czasu narażenia organizmów na działanie metali (17).

Problem zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi ma w wielu krajach znaczenie lokalne i jest związany m.in. z oddziaływaniem przemysłu wydobywczego i przetwarzania rud metali (17, 21). W Polsce tereny zanieczyszczone metalami są zlokalizowane głównie w południowej części naszego kraju (33). W województwie dolnośląskim występują gleby o wysokiej zawartości miedzi, cynku, kadmu i arsenu (20, 21), a w województwie śląskim i małopolskim gleby zanieczyszczone głównie cynkiem, ołowiem, kadmem i arsenem (10, 33). Zanieczyszczenie gleb metalami może stanowić istotny problem ograniczający produkcję rolniczą. J a d c z y z y n i i n . (15) zaliczyli do obszarów problemowych rolnictwa dziesięć gmin położonych w powiatach: będzińskim, tarnogórskim, chrzanowskim i olkuskim. Kryterium przy wyznaczaniu tych obszarów stanowił ponad 10% udział gleb zanieczyszczonych Zn, Cd i Pb w stosunku do wszystkich gruntów użytkowanych rolniczo. Ocenę przeprowadzono na podstawie wyników badań (n=45 000) z programu oceny jakości gleb użytkowanych rolniczo realizowanego w latach 1992-97 przez Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa (IUNG) i Okręgowe Stacje Chemiczno-Rolnicze (15).

Rejony Olkusa, Chrzanowa i Bytomia stanowią na Wyżynie Śląsko-Krakowskiej trzy główne obszary wydobywania rud cynku i ołowiu. Część gleb z tych terenów posiada naturalnie wysokie stężenia pierwiastków śladowych ze względu na skład kruszczonośnych dolomitów diploporowych, ale znacznie większe obszary są wtórnie zanieczyszczone w wyniku działalności górniczej i hutniczej człowieka (10). W okolicach Olkusa obecnie działają dwie kopalnie oraz huta cynku i ołowiu ZGH „Bolesław” w Bukownie. Zanieczyszczenie gleb w tym rejonie jest również wynikiem przenoszenia przez wiatr cząstek odpadów poflotacyjnych oraz zanieczyszczeń emitowanych przez Hutę Katowice, elektrownię węglową Jaworzno II i lokalne zakłady przemysłowe (32). Rejon Olkusa uważany jest za typowo przemysłowy, jednak znaczną jego część zajmują użytki rolne, wśród których dominują odłogi. Pokrywa glebowa w rejonie Olkusa jest bardzo zróżnicowana ze względu na budowę geologiczną i przekształcenia wynikające z działalności przemysłu górniczego. Badania własne IUNG-PIB (dane nie publikowane) wykazały, że występują na tym

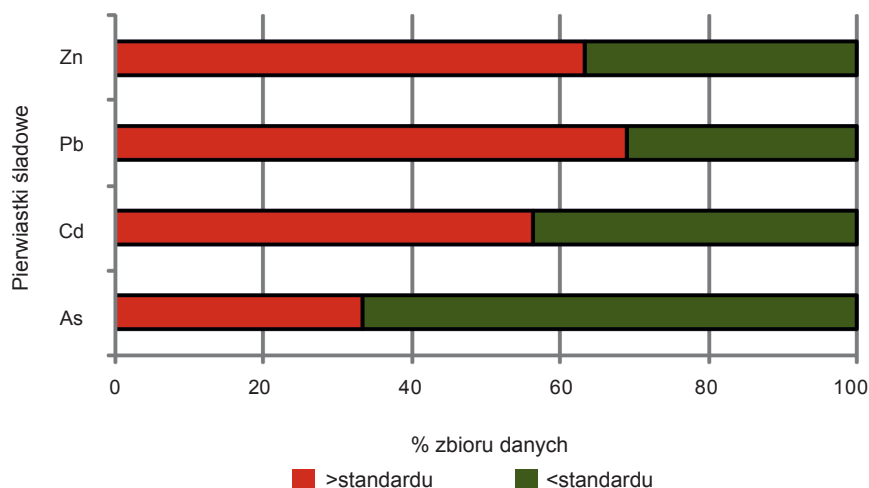
obszarze m.in. rędziny utworzone z wapieni i dolomitów diploporowych, gleby brunatne utworzone z ilów triasowych, gleby bielcowe i rdzawe utworzone z plejstocénskich piasków fluwioglacjalnych i eolicznych oraz gleby płowe utworzone z piasków, glin i lessu. Duże powierzchnie rejonu olkuskiego są przekształcone przez wieloletnią działalność górnictwa związaną z eksploatacją rud cynku i ołowiu oraz wydobywaniem piasku podsadzkowego, gdzie dominują gleby industrioziemne. Celem opracowania jest przedstawienie informacji dotyczących stanu zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi gleb w rejonie Olkusza z uwzględnieniem biodostępnej frakcji metali oraz efektów oddziaływania zanieczyszczeń na organizmy żywe. Praca zawiera również analizę struktury użytkowania gruntów w tym rejonie. W treści opracowania zostały częściowo przedstawione wyniki badań pracowników Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowego Instytutu Badawczego (IUNG-PIB) i Państwowego Instytutu Geologicznego-Państwowego Instytutu Badawczego (PIG-PIB) prowadzonych w latach 2010-2012 na terenie gmin: Bolesław, Klucze, Bukowno, Dąbrowa Górnicza oraz Sławków. Badania obejmowały 87 punktów badawczych i dotyczyły opracowania pilotażowego arkusza mapy geologiczno-glebowej „Sławków” i Systemu Integracji Danych Geologiczno-Glebowych (SIDGG).

Stan zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi w rejonie Olkusza

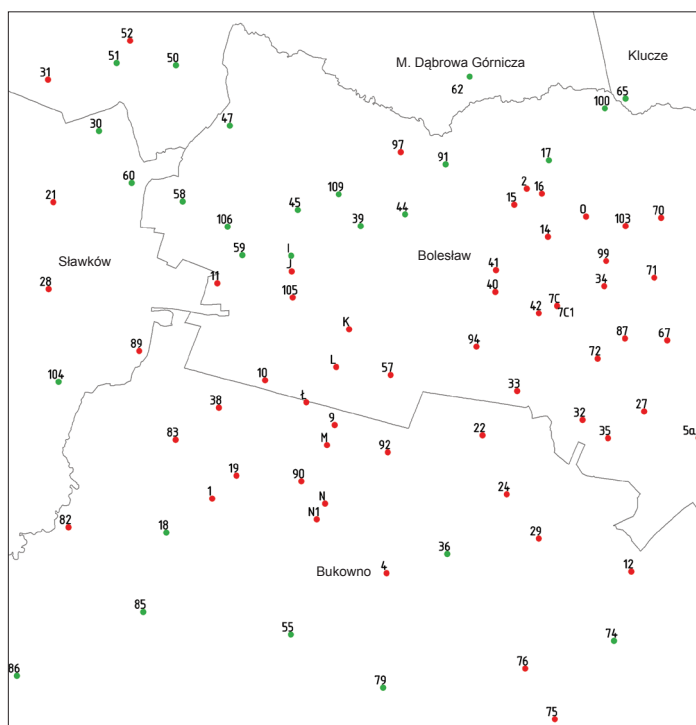
W regulacjach prawnych wielu krajów ogólna zawartość zanieczyszczeń w glebach jest wyznacznikiem stanu ich zanieczyszczenia (14). W Polsce aktem prawnym, w którym zawarte są dopuszczalne zawartości w glebach dwunastu pierwiastków śladowych: arsenu (As), baru (Ba), chromu (Cr), cyny (Sn), cynku (Zn), kadmu (Cd), kobaltu (Co), miedzi (Cu), molibdenu (Mo), niklu (Ni), ołowiu (Pb) i rtęci (Hg) jest Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. (8). Podane w dokumencie limity zawartości dla poszczególnych pierwiastków zależą od sposobu użytkowania terenu, wodoprzepuszczalności gruntu oraz głębokości, z której pobierane są próbki do badań. Przekroczenie dopuszczalnej wartości nawet dla jednego pierwiastka powoduje, że glebę taką należy uznać za zanieczyszczoną i poddać ją remediacji, o ile wysokie stężenia pierwiastków nie zależą od właściwości utworu macierzystego gleb. Według Rozporządzenia (8) dopuszczalne zawartości w warstwie powierzchniowej np. gleb użytkowanych rolniczo wynoszą dla cynku, kadmu i ołowiu odpowiednio $300 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, natomiast w glebach z terenów przemysłowych, użytków kopalnych odpowiednio $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $600 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (8).

Badania zawartości metali w glebach w rejonie olkuskim były prowadzone przez wiele zespołów naukowych (3-5, 10, 32). Większość z tych badań potwierdza bardzo wysoką całkowitą zawartość cynku, ołowiu i kadmu a także arsenu, co pozwala zaliczyć ten obszar do najbardziej zanieczyszczonych w Polsce (3-5, 25, 28). Stężenie pierwiastków śladowych w glebach rejonu olkuskiego wykazuje dużą zmienność (5, 39, 40). Jak wykazała Tr a f a s i i n . (39) w glebach znajdujących się pod

silnym wpływem emisji przemysłowych zawartość pierwiastków śladowych ulega bardzo dużym wahaniom nawet w niewielkich odległościach od tych źródeł (39). W rejonie olkuskim przeważają wiatry południowo-zachodnie i zachodnie, dlatego największe ładunki zanieczyszczeń są deponowane na terenach usytuowanych na północny-wschód i wschód od głównych źródeł zanieczyszczeń (5). Wyraźny wzrost zawartości metali zaznacza się w powierzchniowej warstwie gleb występujących w rejonach składowisk odpadów poftotacyjnych oraz obniżeniach terenu (5). Na terenach dawnej działalności górniczej w rejonie m.in. Bukowna występują gleby, w których zawartości metali przekraczają: 25 000 mg·kg⁻¹ dla Zn, 5 000 mg·kg⁻¹ dla Pb oraz 129 mg·kg⁻¹ dla Cd (5). Z badań IUNG-PIB i PIG-PIB przeprowadzonych w rejonie olkuskim, które obejmowały punkty badawcze zlokalizowane na gruntach rolnych, leśnych oraz terenach przemysłowych wynika, że zawartość metali wahała się w zakresach 0,5-332,9 mg·kg⁻¹ dla kadmu, 5-10240 mg·kg⁻¹ dla ołowiu 22-65190 mg·kg⁻¹ dla cynku oraz 3-1537 mg·kg⁻¹ dla arsenu. Większość badanych gleb była jednocześnie zanieczyszczona Zn, Pb i Cd. Porównanie otrzymanych wyników ze standardami jakości gleb (8) potwierdza przekroczenie dopuszczalnych wartości w prawie 70% lokalizacji (rys. 1). Należy jednak zaznaczyć, że ponad 30% gleb na badanym obszarze nie wykazywało przekroczenia limitów zawartości pierwiastków śladowych. Gleby te znajdowały się głównie w północnej części rejonu (rys. 2).



Rys. 1. Procentowy udział gleb, w których stwierdzono i nie stwierdzono przekroczeń standardów jakości gleby dla metali wg. Dz.U. Nr 165, poz. 1359 (8)



Rys. 2. Lokalizacje punktów, w których stwierdzono (kolor czerwony) lub nie stwierdzono (kolor zielony) przekroczenia dopuszczalnych limitów zawartości Zn, Pb, Cd i As w poziomie powierzchniowym gleb

Poza obszarem olkuskim, w rejonie śląsko-małopolskim, wysokie stężenia cynku, ołowiu i kadmu w glebach występują np. w okolicach Tarnowskich Gór (34) i Miasteczka Śląskiego (22, 31). Badania stopnia zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi gleb znajdujących się w sąsiedztwie huty cynku „Miasteczko Śląskie” prowadzone przez Kicińską (22) wykazały zawartość Zn w granicach $200\text{--}2800\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Pb $60\text{--}1200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a Cd $9\text{--}188\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (22). Pająk i Jasik (31) oznaczali zawartość metali w ściółce i wierzchniej warstwie (0-20 cm) gleb lasów położonych wokół huty Zn w Miasteczku Śląskim. Stwierdzona przez autorów (31) zawartość metali w glebach była w zakresie $11\text{--}524\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla cynku, $325\text{--}709\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla ołowiu i $0,4\text{--}11\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ w przypadku kadmu, natomiast zawartość metali w ściółce kilkakrotnie przewyższała stężenia oznaczane w glebach i wynosiła odpowiednio dla cynku ołowiu i kadmu: $1385\text{--}2542\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $152\text{--}2108\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $3,3\text{--}83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Badania Siebielca i in. (34) dotyczące stopnia zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi gleb użytkowanych rolniczo w rejonie Tarnowskich Gór wykazały, że maksymalna zawartość Zn, Pb i Cd w wierzchniej warstwie (0-20 cm) przekraczała $4500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla cynku, $6500\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla ołowiu i $35\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla kadmu (34). Należy zaznaczyć,

że problem zanieczyszczenia gleb pierwiastkami śladowymi wokół kopalni i hut metali występuje także w innych krajach. Przykładowe stężenia Zn, Pb i Cd w glebach z tych rejonów przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Zakres całkowitej zawartości ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) cynku, ołowiu i kadmu w powierzchniowej warstwie gleb wokół kopalni i hut rud metali w różnych krajach świata wg Kabata-Pendias (17)

Kraj	Pierwiastki śladowe		
	Zn	Pb	Cd
Wielka Brytania	220-66 440	170-21 546	0,6-468
Belgia	66-180 000	137-14 000	3,2-1781
Kanada	185-1397	291-12 123	2-36
Holandia	915-3626	628-1334	9-33
Japonia	132-5400	53-2100	1,8-88
Stany Zjednoczone	155-12 400	500-6500	26-1500
Rosja	400-4245	1612-3640	-

Biodostępność pierwiastków śladowych w glebach

Tereny zanieczyszczone pierwiastkami śladowymi zalicza się do obszarów ryzyka (23), które powinny być właściwie zarządzane. Coraz częściej w takich rejonach ocenę niekorzystnego oddziaływania zanieczyszczeń na organizmy żywe dokonuje się w oparciu o analizę ryzyka ekologicznego. Szkodliwość nadmiernych ilości potencjalnie toksycznych metali wprowadzanych do gleby jest związana ze zwiększoną ich dostępnością dla organizmów żywych i może prowadzić do obniżenia intensywności mikrobiologicznych przemian materii organicznej, zaburzenia naturalnego obiegu N, P, S i innych pierwiastków, a w konsekwencji do obniżenia żyzności gleby. W glebach użytkowanych rolniczo może powodować spadek plonu roślin uprawnych, a także pogorszenie ich jakości pokarmowej i paszowej.

Całkowita zawartość pierwiastków śladowych w glebach stanowi bardzo ważną informację wykorzystywaną głównie do identyfikacji obszarów zanieczyszczonych, ale tylko w niewielkim zakresie obrazuje rzeczywiste ryzyko wystąpienia niekorzystnych efektów środowiskowych (16, 20). Dlatego w ocenie ryzyka ekologicznego na terenach zanieczyszczonych coraz więcej uwagi poświęca się zagadnieniom dostępności i biodostępności zanieczyszczeń. Najprostsza koncepcja biodostępności uwzględnia trzy frakcje: a) aktualnie dostępną frakcję zanieczyszczeń, która odpowiada ilości rozpuszczonej w roztworze glebowym i zależy od aktualnych warunków środowiska, b) potencjalnie dostępną frakcję określającą maksymalną ilość zanieczyszczeń, która może być uwolniona z gleby w przypadku np. zmiany warunków środowiskowych oraz c) frakcję niedostępną (14). Biodostępność zanieczyszczeń może być oznaczana

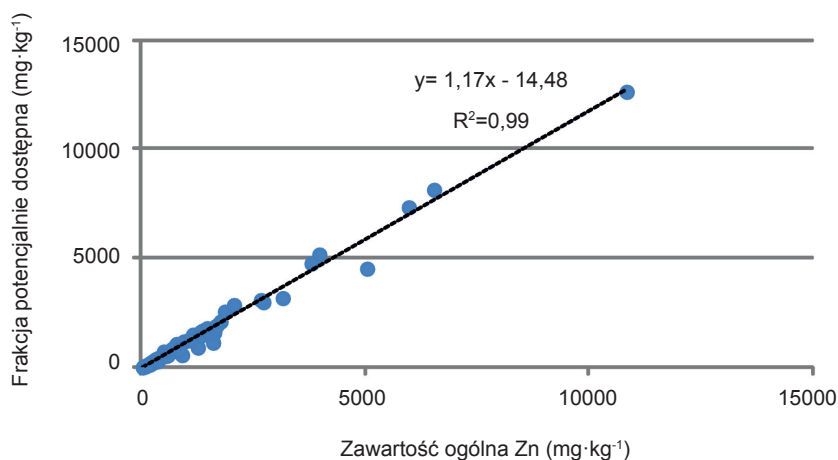
za pomocą metod biologicznych i chemicznych (13). W metodach biologicznych wykorzystuje się pomiary stężenia metali w tkankach organizmów żywych oraz testy ekotoksykologiczne oceniające reakcję organizmów testowych poddanych oddziaływaniu pierwiastków śladowych. Chemiczne metody oznaczania biodostępności metali w glebach to głównie pojedyncze ekstrakcje z wykorzystaniem roztworów soli oraz kwasów nieorganicznych i związków kompleksujących, w tym EDTA (16). O przydatności danej metody chemicznej do oznaczania biodostępnej frakcji dla określonej grupy organizmów żywych decydują wysokie współczynniki korelacji z wynikami testów biologicznych (13). Proste analizy chemiczne aktualnie i potencjalnie rozpuszczalnych frakcji pierwiastków śladowych w glebach dostarczają cennych informacji o zagrożeniach ekologicznych, w tym przechodzeniu metali w głąb profili glebowych (16, 20). Do oznaczeń aktualnie biodostępnej frakcji metali najczęściej stosowane są roztwory, których siła jonowa odpowiada sile jonowej roztworu glebowego np. $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$, $0,001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CaCl}_2$, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ BaCl}_2$. Procedury chemiczne mogą być również wykorzystywane w specjalnym celu. Ekstrakcja $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$ jest stosowana do przewidywania ilości metali pobranych przez rośliny (14). Ekstrakcje mocnymi kwasami są wykorzystywane do oceny potencjalnie biodostępnej frakcji metali i zgodnie z ISO/CD 14858 (14) powinny zastąpić w przyszłych uregulowaniach prawnych, uwzględniających ocenę ryzyka, oznaczenia całkowitej zawartości pierwiastków śladowych. W celu uzyskania szczegółowej informacji pozwalającej na poznanie form występowania metali, sposobu związania z komponentami gleby, możliwości uruchamiania i transportu, stosuje się ekstrakcje wieloetapowe, np. metodę BCR, która jest polecana przez *European Community Bureau of Reference*. Metoda ta polega na ekstrakcji próbek glebowych kolejno różnymi roztworami i oznaczaniu następujących frakcji metali:

- 1) łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (łącznie z frakcją wymienną);
- 2) podatnej na redukcję;
- 3) utlenialnej.

Analizy frakcji biodostępnej są szczególnie ważne w ocenie terenów zanieczyszczonych, podobnych do rejonu Olkusza, ponieważ pozwalają na analizę rzeczywistego ryzyka narażenia organizmów żywych na oddziaływanie metali, a na etapie zarządzania ryzykiem mogą być pomocne przy planowaniu zabiegów remediacyjnych z uwzględnieniem kierunków zagospodarowania takich gleb. K a p u s t a i i n . (19) badali zawartość wymiennych form metali w glebach z terenu Bukowna z wykorzystaniem ekstrakcji $0,1 \text{ M BaCl}_2$ ($\text{pH}=8,1$). Frakcja ta jest uważana za dostępną dla mikroorganizmów glebowych. Średnia zawartość frakcji rozpuszczalnej w glebach odłogowanych o odczynie słabo kwaśnym ($\text{pH}=6,5$) wynosiła odpowiednio $63 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dla Zn i $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dla Cd, co stanowiło 2% i 20% ogólnej zawartości tych pierwiastków w glebach. Zawartość wymiennego ołowiu była poniżej limitu wykrywalności metody. S t e f a n o w i c z i i n . (36) stwierdzili, że zawartość metali w zanieczyszczonych glebach łąkowych z rejonu Olkusza poddanych ekstrakcji wodą wynosiła

5,40-11,1 mg·kg⁻¹ dla Zn 1,14-1,57 mg·kg⁻¹ dla Pb i 0,04-0,08 mg·kg⁻¹ dla Cd, co stanowiło od 0,2-1,4% zawartości ogólnej tych pierwiastków w warstwie 0-10 cm. Badania pracowników IUNG-PIB i PIG-PIB (dane nie publikowane) wykazały, że zawartość kadmu, cynku i ołowiu dostępnych dla roślin (ekstrakcja 1 mol·dm⁻³ NH₄NO₃) wynosiła średnio 1,8 mg·kg⁻¹, 6,1 mg·kg⁻¹ i 110,9 mg·kg⁻¹, co odpowiadało 24%, 4% oraz 15% ogólnej zawartości Cd, Pb i Zn. Bezwzględny udział metali we frakcji dostępnej dla roślin przedstawiał się następująco: Zn>Cd>Pb. Wyniki przedstawionych badań wskazują, że pomimo silnego zanieczyszczenia wyrażanego przez całkowitą zawartość metali w glebach, rzeczywiste narażenie organizmów żywych i środowiska na oddziaływanie pierwiastków śladowych w rejonie Olkusza jest znacznie mniejsze. Udział poszczególnych pierwiastków we frakcji ekstrahowanej 1 mol·dm⁻³ roztworem azotanu amonu nie jest równoważny z ilością przyswajalną dla roślin, ale może być traktowany jako frakcja dla nich dostępna i wykorzystany w badaniach środowiskowych do oceny ryzyka dla gleb zanieczyszczonych metalami (20). L i s i n . (25) stosowali stężony (3 mol·dm⁻³) HCl w celu oznaczenia potencjalnie dostępnych form pierwiastków w glebach m.in. z rejonu Olkusza, których źródłem są zanieczyszczenia lub wietrzejące złoża kruszców (25). Z badań autorów (25) wynika, że ilość kadmu, ołowiu i cynku ekstrahowanych tą metodą przekracza średnio 80% ogólnej zawartości. Podobne wyniki otrzymano przy ocenie dostępności metali w próbkach glebowych pobranych w rejonie Olkusza w trakcie prac prowadzonych przez pracowników IUNG-PIB i PIG-PIB (dane nie publikowane). Po zastosowaniu ekstrakcji 1 mol·dm⁻³ HCl zawartość metali była w granicach 66-100% zawartości całkowitej. Stwierdzono również statystycznie istotną ($\alpha \leq 0,05$) dodatnią korelację pomiędzy stężeniem metali we frakcji potencjalnie biodostępnej i ogólną zawartością pierwiastków. Zależność była opisana przez funkcję liniową ($y=ax-b$), a współczynniki determinacji wynosiły $>0,97$, przy czym najwyższą wartość uzyskano dla cynku (rys. 3).

Tworzenie form metali związanych z komponentami gleby ogranicza ich dostępność i toksyczność dla organizmów żywych oraz mobilność w glebach (18). Pierwiastki śladowe w środowisku glebowym m.in. tworzą trudno rozpuszczalne tlenki i sole oraz wykazują silne powinowactwo w stosunku do kwasów organicznych i substancji próchnicznych (16). Połączenia pierwiastków śladowych z minerałami krzemianowymi powodują, że rozpuszczalność metali w glebach jest bardzo niska, natomiast występowanie ich w formie siarczkowej, tlenkowej lub węglanowej powoduje zwiększenie podatności na wymywanie (20). Na terenach górnictwa i hutnictwa metali w warstwach powierzchniowych najsilniej akumulowany jest Pb, natomiast Zn i Cd wykazują lepszą rozpuszczalność i zdolność do migracji w głąb profilu glebowego, a mobilność pierwiastków wzrasta w glebach pozbawionych węglanów (27). Badania przeprowadzone w rejonie olkuskim przez T r a f a s i n . (40) dowodzą, że przemieszczanie się Zn i Cd w głąb profili glebowych z wodą jest na ogół niewielkie i występuje do głębokości 30-40 cm (39).



Rys. 3. Zależność pomiędzy ogólną zawartością cynku i frakcją potencjalnie dostępną ekstrahowaną z wykorzystaniem stężonego HCl

Odczyn gleb uważany jest za jeden z najważniejszych czynników wpływających na stężenie metali w roztworze glebowym, ich mobilność w glebach oraz dostępność dla roślin (18, 21). Kwaśny odczyn gleby wpływa na wzrost rozpuszczalności i zwiększenie stężenia dostępnych dla roślin ruchomych form większości pierwiastków. Jest to wynikiem zmniejszenia absorpcji jonów metali na koloidach glebowych (9). Jak podaje Cabała (5) gleby z terenu Olkusza mają pH w zakresie od 4,75 do 7,33. Wpływ odczynu na zmiany biodostępności metali w glebach historycznie zanieczyszczonych badali m.in. Siebielec i in. (34) wykazując silne ujemne statystycznie istotne zależności pomiędzy wartościami pH_{KCl} a zawartością Zn i Cd w próbkach gleb z terenu Tarnowskich Gór po ekstrakcji 0,01 M CaCl_2 ($r=-0,75$ i $r=-0,67$) i 0,01 M $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ($r=-0,55$ i $r=-0,49$).

Oddziaływanie metali na organizmy żywe w glebach z rejonu Olkusza

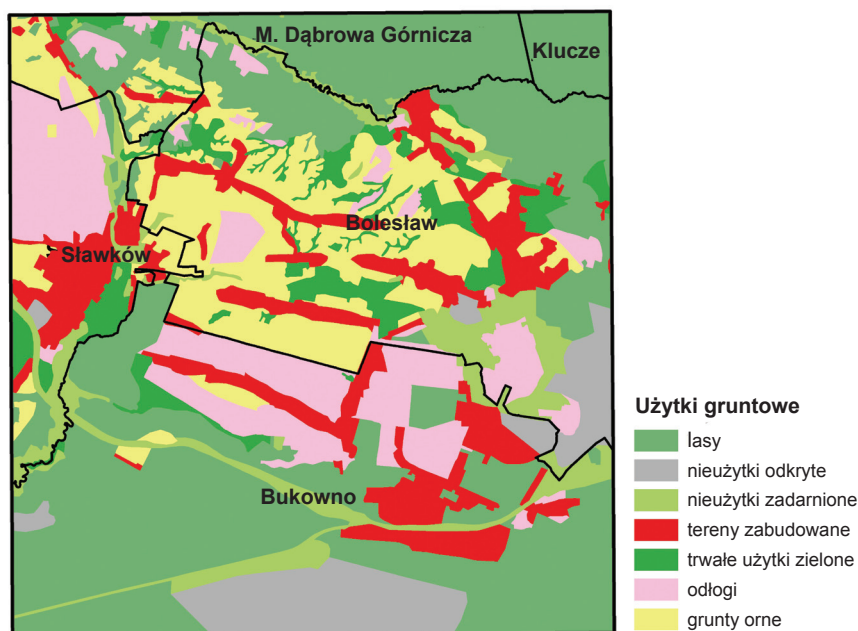
Zawartość biodostępnej frakcji metali w glebach z rejonu Olkusza wskazuje na znacznie niższe ryzyko występowania niekorzystnych efektów oddziaływania pierwiastków śladowych na organizmy żywe w porównaniu do ocen na podstawie całkowitej zawartości. Potwierdzają to badania dotyczące wpływu metali na organizmy żywe, w tym mikroorganizmy, bezkręgowce i rośliny w glebach leśnych (1, 6, 29, 35, 36, 37), na nieużytkach (1, 2, 19) oraz użytkach zielonych (1, 19, 12, 26, 36, 37). Wpływ zanieczyszczenia gleb metalami oceniano na podstawie analizy składu zespołów mikroorganizmów glebowych (6, 29, 30, 36), pomiaru tolerancji indukowanej zanieczyszczeniem – PICT (30, 37), tempa respiracji (19, 30, 37), biomasy mikroorganizmów glebowych (19, 30, 36, 37) oraz aktywności enzymatycznej (7).

Ponadto badano zagęszczenie wazonkowców (19, 38), różnicowanie gatunkowe wazonkowców i dżdżownic (38), liczebność nicieni (19), liczebność niesporczaków (19), liczebność oraz różnicowanie gatunkowe mrówek (11, 12), przeżywalność chrząszczy (24), liczebność roztoczy (35). Jak wykazała Ciarkowska i in. (7) bardzo wysokie stężenia metali (Zn, Pb, Cd) w glebach z rejonu olkuskiego wydobywania rud cynku i ołowiu nie obniżały aktywności enzymatycznej ureazy i inwertazy. Obserwowano natomiast znacznie wyższą aktywność inwertazy w glebach zanieczyszczonych w porównaniu do gleb o niskich zawartościach metali. Zdaniem autorów (7) reakcja ta wynika z różnicowania się populacji mikroorganizmów i rozwoju mikroorganizmów odpornych na toksyczne działanie metali. Wysoka aktywność enzymatyczna w glebach zanieczyszczonych może być wynikiem wysokiej zawartości materii organicznej oraz neutralnego odczynu, co przyczynia się do obniżenia biodostępności oraz transformacji toksycznych metali w formy biologicznie nieaktywne (7). Niklińska i in. (29) wykazali, że profile fizjologiczne zespołów mikroorganizmów glebowych z rejonów zanieczyszczonych Zn (3120 mg kg^{-1}) nie różnią się istotnie i że mikroorganizmy te spełniają nadal swe funkcje ekologiczne, podobnie jak mikroorganizmy w glebach nie zanieczyszczonych. Również w przypadku tempa respiracji i pomiaru biomasy nie zaobserwowano istotnych różnic pomiędzy badanymi stanowiskami. Zdaniem Niklińskiej i in. (29) efekt ten jest spowodowany niską dostępnością metali dla mikroorganizmów oraz występowaniem nabytej oporności na metale u organizmów glebowych z rejonów silnie zanieczyszczonych (6, 29, 30). Stefanowicz i in. (37) stwierdzili, iż tolerancja zespołów bakterii heterotroficznych znacznie wzrosła na skutek długotrwałego zanieczyszczenia metalami gleb pochodzących z łąk w okolicach Olkusza nie wykazano natomiast takich zależności w glebach leśnych (36, 37). Zjawisko to było prawdopodobnie związane z eliminacją najbardziej wrażliwych gatunków bakterii lub z obniżeniem ich aktywności w wyniku wysokich koncentracji metali na badanym terenie. Kapusta i in. (19) wykazali istotny negatywny wpływ zanieczyszczenia gleb Zn i Cd na zagęszczenie wazonkowców w lasach sosnowych, które wynosiło 4443 osobniki na m^2 . Podobne wyniki uzyskała również Tosza i in. (38), która w glebach o zawartości Zn i Cd na poziomie odpowiednio 9630 mg kg^{-1} i 83 mg kg^{-1} obserwowała niską liczebność wazonkowców (3932 osobników na m^2). Dla porównania w niezanieczyszczonych glebach polskich lasów iglastych odnotowywano wartości rzędu 10000-60000 osobników na m^2 (19, 38). Stosunkowo odporne na obecność zanieczyszczeń były mrówki np. *Myrmica rubra*, chociaż w organizmach tych owadów odnotowywano wysokie zawartości metali to nie obserwowano ich toksycznych efektów (12). Wraz ze wzrostem poziomu zanieczyszczenia ekosystemu zwiększała się różnorodność gatunkowa mrówek (11), a mechanizmy przystosowania bezkręgowców obejmowały ograniczone przyswajanie, podwyższoną wydajność wydalania metali oraz magazynowanie metali w specyficznych organach lub tkankach. W rejonie Olkusza oceniano również wpływ metali w oparciu o klasyczne testy ekotoksykologiczne z wykorzy-

staniem różnych organizmów testowych: *Vibrio fischeri* (1, 2), *Lepidium sativum*, *Sinapis alba*, *Sorghum saccharatum* (1). Baran i in. (1) analizowali zależności pomiędzy zawartością Zn, Pb, i Cd a ich toksycznością w glebach pochodzących z sąsiedztwa ZGH „Bolesław” w Bukownie. Stwierdzili statystycznie istotną pozytywną korelację pomiędzy całkowitą zawartością oraz biodostępną frakcją metali (ekstrakcja $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$), a zahamowaniem luminescencji bakterii *V. fischeri* oraz wzrostu korzeni *S. saccharatum*. Toksyczność metali wobec organizmów testowych wzrastała wraz ze wzrostem zawartości ich biodostępnej frakcji w glebach (1).

Struktura użytkowania gruntów w rejonie Olkusza

Badania prowadzone w latach 2010-2012 w rejonie Olkusza przez pracowników IUNG-PIB i PIG-PIB wykazały, że największą powierzchnię użytków na badanym terenie zajmują lasy $32,95 \text{ km}^2$, których udział w stosunku do całkowitej powierzchni gruntów na tym obszarze wynosi 39,8%. Tereny poprzemysłowe w postaci nieużytków odkrytych i zadarnionych oraz zalesionych (zreultywowanych) zajmują 14,7% powierzchni ogólnej. Użytki rolne zajmują powierzchnię $16,93 \text{ km}^2$ przy udziale ponad 20% w stosunku do powierzchni ogólnej, w tym grunty orne 14,5% i trwałe użytki zielone 5,9% (rys. 4, tab. 2).



Rys. 4. Struktura użytkowania gruntów na rejonie Olkusza

Tabela 2

Powierzchnia użytków gruntowych w rejonie Olkusza (powierzchnia badanego terenu – 80 km²)

Użytek gruntowy	Powierzchnia [km ²]	Udział powierzchni [%]
Grunty orne	12,03	14,5
Trwałe użytki zielone	4,90	5,9
Odłogi	10,70	12,9
Lasy	32,95	39,8
Nie użytki odkryte	5,74	6,9
Nie użytki zadarnione	6,45	7,8
Tereny zabudowane	10,11	12,2

Znaczącą powierzchnię w strukturze użytków na tym terenie zajmują odłogi 10,70 km² (tab. 2), ich udział w stosunku do użytków rolnych wynosi aż 38,7%. Największy areal odłogów zlokalizowany jest w północnej części gminy Bukowno oraz we wschodniej części gminy Sławków. Mniejsze powierzchnie odłogów znajdują się w gminie Bolesław oraz Miasto Dąbrowa Górnicza (rys. 4). Jak podaje K a p u s t a i i n . (19) część gleb odłogowanych, które do chwili obecnej posiadają dobrze zaznaczony w profilu glebowym poziom orny A, jest wynikiem utworzenia strefy buforowej wokół zakładów metalurgicznych i kopalni w Bukownie. Według danych spisu rolnego z roku 2010 w analizowanych gminach ugory zajmują średnio 22,6% powierzchni użytków rolnych, a największy odsetek ugorów odnotowano w gminie Sławków aż 31,8% (tab. 3).

Tabela 3

Powierzchnia ugorów wg GUS 2010

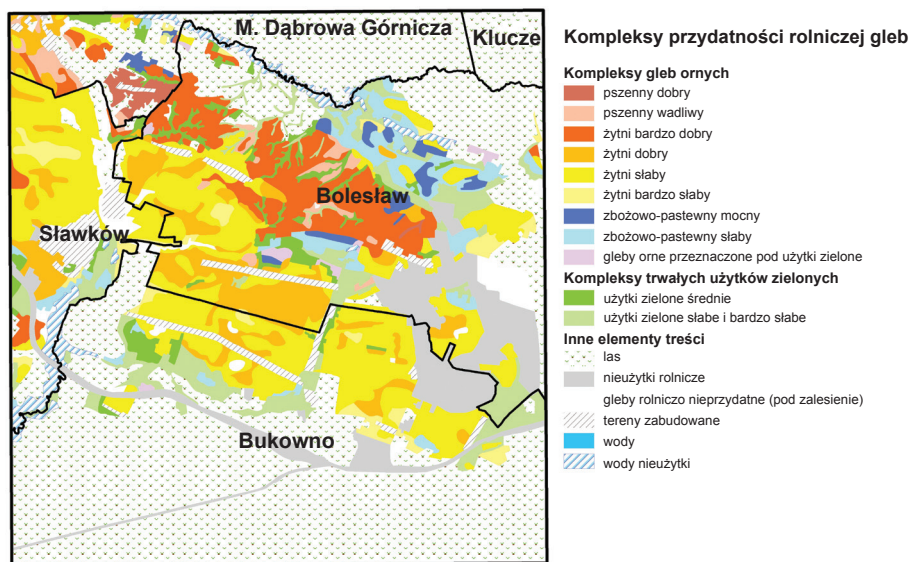
Gmina	Powierzchnia użytków rolnych [ha]	Powierzchnia ugorów [ha]	Udział ugorów w powierzchni UR* [%]
Bolesław	913,82	214,50	23,5
Bukowno	389,60	31,54	8,1
Sławków	526,92	167,69	31,8
Razem	1830,34	413,73	22,6

*UR – użytki rolne

Przyczyny zaniechania działalności rolniczej i ugorowania gruntów na tym terenie są złożone i wynikają głównie z trudnych warunków przyrodniczo-agrarnych, świadomości ludności zamieszkującej ten teren dotyczącej zanieczyszczenia gleb oraz stosunkowo łatwego dostępu do pozarolniczych miejsc pracy.

Analiza sposobu użytkowania gruntów i informacji glebowej pochodzącej z mapy glebowo-rolniczej w skali 1:25 000 (MGR25) oraz badań pokrywy glebowej

w rejonie Olkusza wykazała największe skupiska odłogów na płytkich rędzinach oraz glebach wytworzonych z piasków, zaliczanych według legendy do MGR25 do gleb brunatnych kwaśnych i wylugowanych reprezentujących najslabsze kompleksy przydatności rolniczej, żytniego słabego i bardzo słabego (rys. 5).



Rys. 5. Kompleksy przydatności rolniczej gleb i typy gleb według legendy do mapy glebowo-rolniczej w skali 1:25 000 w rejonie Olkusza

Niski potencjał produkcyjny tych gleb istotnie ogranicza wysokość plonu oraz uzyskiwane efekty ekonomiczne. Na ograniczenia przyrodnicze analizowanego obszaru nakładają się dodatkowo utrudnienia organizacyjno-przestrzenne gospodarstw związane ze strukturą powierzchniową, szachownicą gruntów i dojazdem do pól oraz zanieczyszczeniem. W analizowanych gminach występują bardzo małe gospodarstwa rolne. Średnia powierzchnia gospodarstwa w analizowanych 3 gminach: Klucze, Bukowno i Bolesław, wg wniosków deklarowanych do dopłat powierzchniowych, wynosi 1,67 ha i jest dziesięciokrotnie mniejsza od średniej powierzchni gospodarstwa w kraju (tab. 4). Bardzo małe są również działki ewidencyjne, średnio 0,40 ha, a w gminie Sławków 0,28 ha (tab. 4). Kształt geometryczny większości działek jest niekorzystny (wąskie i długie), co znacząco zwiększa nakłady produkcyjne (rys. 5). Przedstawione wyniki struktury agrarnej oraz niski stopień wykorzystania gruntów świadczą o malejącej roli rolnictwa na tym obszarze. W północnej części terenu występuje pokrywa lessowa. Stwarza to dodatkowe zagrożenie występowania procesów erozji wodnej powierzchniowej i wietrznej. Rzeczywista erozja wodna jest

stosunkowo nieduża z uwagi na występującą szachownicę gruntów i mozaikę upraw oraz duży udział gleb odłogowanych porośniętych zwartą roślinnością trawiastą i nawłocią.

Tabela 4

Struktura powierzchniowa gospodarstw rolnych w rejonie Bukowna

Gmina	Liczba wszystkich działek ewidencyjnych	Powierzchnia działek ogółem [ha]	Średnia powierzchnia działki ewidencyjnej [ha]	Średnia powierzchnia gospodarstwa (wg działek deklarowanych)* [ha]
Sławków	13191	6459	0,28	0,73
Bolesław	13015	6459	0,33	1,87
Bukowno	11118	3666	0,58	2,42
Polska			0,89	16,1

*Działka deklarowana

Budowa geologiczna terenu powoduje, że część gleb użytkowanych rolniczo, szczególnie rędzin wytworzonych z wapieni i dolomitów diploporowych wykazuje naturalnie wysoką zawartość cynku, ołowiu i kadmu. Oddziaływanie przemysłu związane z wydobywaniem i hutnictwem rud Pb-Zn w rejonie Bukowna i Górnego Śląska doprowadziło do zanieczyszczenia metalami śladowymi znacznej powierzchni gleb użytków rolnych w tym rejonie. Wiąże się to z dużym ryzykiem produkcji skażonej żywności, szczególnie warzyw i roślin okopowych.

Podsumowanie

Rejon Olkusza jest jednym z najsilniej zanieczyszczonych pierwiastkami śladowymi obszarów w naszym kraju. Wysokie zawartości Pb, Zn, Cd oraz As w glebach powodują wiele problemów związanych z ich wykorzystaniem i użytkowaniem. Zgodnie z obowiązującymi przepisami prawnymi (8) gleby z tego rejonu powinny zostać poddane oczyszczaniu. Należy jednak zaznaczyć, że stosowanie np. technicznych zabiegów remediacyjnych na terenach biochemicznie i biologicznie ustabilizowanych, charakteryzujących się niską biodostępnością zanieczyszczeń, może być nieracjonalne i ekonomicznie nieuzasadnione (20). Od ponad dziesięciu lat trwają badania nad wdrożeniem łagodnych metod remediacyjnych, np. w ramach projektu EU *Greenland*, które są mniej inwazyjne i polegają m.in. na zastosowaniu alternatywnych upraw, cechujących się mniejszym ryzykiem przenoszenia metali do łańcucha żywieniowego człowieka. Należy zaznaczyć, że prowadzenie działalności rolniczej na terenach zanieczyszczonych metalami jest bardzo ograniczone, ponieważ istnieje ryzyko produkcji żywności nie spełniającej standardów jakościowych. Dlatego należy uwzględnić dobór odpowiednich roślin uprawnych i zabiegów

zmniejszających ryzyko akumulacji zanieczyszczeń oraz wprowadzić stały monitoring zawartości metali, w tym ich frakcji biodostępnej, co pozwoli na opracowanie i wdrożenie racjonalnych zasad zarządzania ryzykiem.

Literatura

1. Baran A., Czech T., Wieczorek J.: Chemical properties and toxicity of soils contaminated by mining activity. *Ecotoxicology*, 2014, **23**: 1234-1244.
2. Baran A., Wieczorek J.: Ocena zagrożenia związanego z zawartością metali ciężkich w glebach na terenie powiatu olkuskiego (woj. małopolskie). *Proceedings of ECOpole*, 2013, **7(1)**: 281-285.
3. Cabała J., Teper E., Teper L., Małkowski E., Rostanski A.: Mineral composition in rhizosphere of plants grown in the vicinity of a Zn-Pb ore flotation tailings pond. Preliminary Study. *Acta Biologica Cracoviensia, ser. Botanica*, 2004a, **46**: 65-74.
4. Cabała J., Teper E., Teper L.: Mine-waste impact on soils in the Olkusz Zn-Pb ore district (Poland). [w:] *Mine Planning and Equipment Selection 2004*. 2004b, Balkema: 755-760.
5. Cabała J.: Metale ciężkie w środowisku glebowym olkuskiego rejonu eksploatacji rud Zn-Pb. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, 2009.
6. Chodak M., Gołębiewski M., Morawska-Płoskonka J., Kuduk K.: Diversity of microorganisms from forest soils differently polluted with heavy metals. *Applied Soil Ecol*, 2013, **64**: 7-14.
7. Ciarkowska K., Sołek-Podwika K., Wieczorek J.: Enzyme activity as an indicator of soil-rehabilitation processes at a zinc and lead ore mining and processing area. *J Environ Manag*, 2014, **132**: 250-256.
8. Dz. U. Nr 165, poz 1359. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. 2002.
9. Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A.: Wpływ wybranych parametrów gleby na mobilność metali ciężkich. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2012, **15(1)**: 81-92.
10. Godzik B.: Natural and historical values of the Olkusz Ore-bearing Region, W. Szafer Institute of Botany, Polish Academy of Science, 2015, 11-25.
11. Grześ I.M.: Ant species richness and evenness increase along a metal pollution gradient in the Bolesław zinc smelter area. *Pedobiologia*, 2009, **53**: 65-73.
12. Grześ I.M.: Zinc kinetics in the ant *Myrmica rubra* originating from a metal pollution gradient. *Chemosphere*, 2012, **88**: 1015-1018.
13. ISO 17402:2008 Soil quality – Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials.
14. ISO/CD 14858 Soil quality – Environmental availability in soil – Use of soil extracts for the assessment of trace element availability.
15. Jadczyzyn J., Jończyk K., Filipiak K., Siebielec G., Stuczyński T., Koza P.: *Zasady racjonalnego użytkowania i kształtowania obszarów problemowych rolnictwa*, Wydawnictwo IUNG-PIB, Puławy, 2010.
16. Jeske A., Gworek B.: Przegląd metod oznaczania biodostępności i mobilności metali ciężkich w glebach. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, **49**: 209-218.

17. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2011.
18. Kabata-Pendias A., Szteke B.: Pierwiastki śladowe i geo- i biosferze. Wydawnictwo IUNG-PIB, Puławy, 2012, s. 52-53.
19. Kapusta P., Szarek - Łukaszewska G., Stefanowicz A.M.: Direct and indirect effects of metal contamination on soil biota in a Zn-Pb post-mining and smelting area (S Poland). Environ Poll, 2011, **159**: 1516-1522.
20. Karczewska A., Kabała C.: Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na Dolnym Śląsku – potrzeby i metody rekultywacji. Zeszyty naukowe akademii rolniczej we Wrocławiu, 2010, **576**: 59-79.
21. Karczewska A.: Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu, Wrocław, 2012.
22. Kicińska A.: Formy występowania oraz mobilność cynku, ołowiu i kadmu w glebach zanieczyszczonych przez przemysł wydobywczo-metalurgiczny, 2011, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, **48**: 152-162.
23. Komunikat Komisji z dnia 22 września 2006 r. „Strategia tematyczna w dziedzinie ochrony gleby” [COM(2006) 231 wersja ostateczna.
24. Lagisz M., Laskowski R.: Susceptibility of a carabid beetle, *Pterostichus oblongopunctatus* Fab., from a gradient of heavy metal pollution to additional stressors. Bull Environ Contam Toxicol, 2007, **79**: 504-507.
25. Lis J., Pasieczna A., Mojski J.E., Przeniosło S., Sylwestrzak H., Strzelecki R., Wołkiewicz S., Atlas Geochemiczny Polski, 1995.
26. Łaszczyca P., Augustyniak M., Babczyńska A., Bednarska K., Kafel A., Migula P., Wilczek G., Witas I.: Profiles of enzymatic activity in earthworms from zinc, lead and cadmium polluted areas near Olkusz (Poland). Environ Intern, 2004, **30**: 901-910.
27. Maskall J., Whitehead K., Thornton I.: Heavy metal migration in soils and rocks at historical smelting sites. Environmental Geochemistry and Health, 1995, **17**: 127-138.
28. Mayer W., Sass-Gustkiewicz M., Góralski M., Sutley S., Leach D.: Relationship between the oxidation zone of Zn-Pb sulphide ores and soil contamination in the Olkusz ore district (Upper Silesia, Poland). In: Mineral Deposits at the Beginning of the 21st century. Balkema, 2001, s. 165-168.
29. Niklińska M., Chodak M., Laskowski R.: Ekologiczne metody oceny skutków zanieczyszczenia gleb. ART.-TEKST, Kraków, 2005.
30. Niklińska M., Chodak M., Laskowski R.: Pollution-induced community tolerance of microorganisms from forest soil organic layers polluted with Zn or Cu. Applied Soil Ecol, 2006, **32**: 265-272.
31. Pająk M., Jasik M.: Poziom akumulacji cynku, kadmu i ołowiu w wierzchniej warstwie gleb leśnych w sąsiedztwie huty cynku „Misteczko Śląskie”, 2010, Uniwersytet Zielonogórski, Zeszyty Naukowe 137, Inżynieria Środowiska, **17**:112-121.
32. Sass-Gustkiewicz M., Mayer W., Góralski M., Leach D.: Zawartość metali ciężkich w glebach na obszarach eksploatacji rud Zn-Pb w rejonach olkuskim i chrzanowskim. PAN, IGSMiE, Sympozja i Konferencje, 2001, **49**: 189—208.
33. Siebielec G., Smreczak B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B., Terelak H., Koza P., Łysiak M., Gałązka R., Pecio M., Suszek B., Miturski T., Hryńczuk B.: Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa, 2012.

34. Siebielec G., Stuczyński T., Korzeniowska-Puculek R.: Metal bioavailability in long-term contaminated Tarnowskie Góry soils, 2006, *Polish Journal of Environmental Studies*, **15**: 121-129.
35. Skubała P., Kafel A.: Oribatid mite communities and metal bioaccumulation in oribatid species (Acari, Oribatida) along the heavy metal gradient in forest ecosystems. *Environ Polut*, 2004, **132**: 51-60.
36. Stefanowicz A.M., Niklińska M., Kapusta P., Szarek-Łukaszewska G.: Pine forest and grassland differently influence the response of soil microbial communities to metal contamination. *Sci Total Environ*, 2010, **408**: 6134-6141.
37. Stefanowicz A.M., Niklińska M., Laskowski R.: Pollution-induced tolerance of soil bacterial communities in meadow and forest ecosystems polluted with heavy metals. *European J Soil Biol*, 2009, **45**: 363-369.
38. Tosza E., Dumnicka E., Niklińska M., Rożen A.: Enchytraeid and earthworm communities along a pollution gradient near Olkusz (southern Poland). *Europ J Soil Bio*, 2010, **46**: 218-224.
39. Trafas M., Eckes T., Gołda T.: Lokalna zmienność zawartości metali ciężkich w glebach okolicy Olkusza. *Inżynieria Środowiska*, 2006, **11(2)**: 127-144.
40. Trafas M., Gruszczyński S., Gruszczyńska J., Zawodny Z.: Zmiany własności gleb wywołane wpływami przemysłu w rejonie olkuskim [w:] *Sozologia i Sozotechnika*, Zeszyty naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej 1990, **32**: 143-162.

Adres do korespondencji:

dr Bożena Smreczak
Zakład Gleboznawstwa Erozji i Ochrony Gruntów
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel. (81) 4786918
e-mail: bozena@iung.pulawy.pl

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

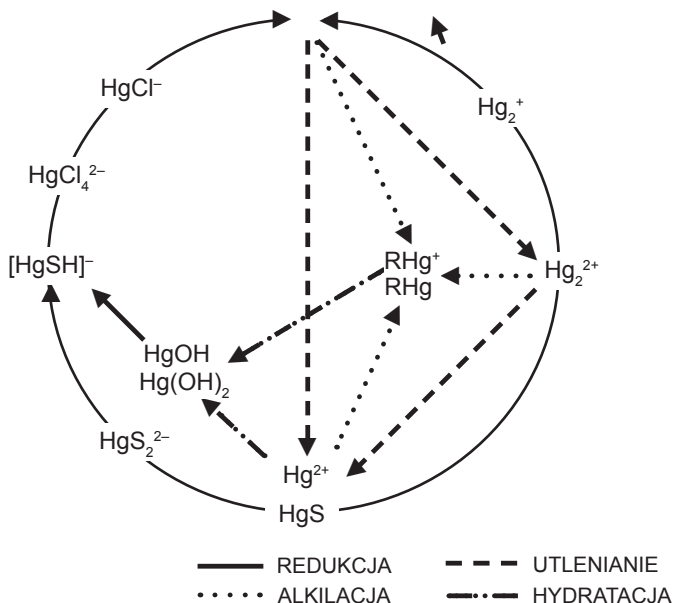
Formy i źródła rtęci w glebach

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, alkoksylalkilortęciowe. 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 alkoksylalkilortęciowe 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 tetraedrytowe 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. Rtęć 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, rtęć 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).

Rtęć jest jednym z pierwiastków najłatwiej przyswajanych przez organizmy roślinne. Niemniej jednak nie stwierdzono żadnej funkcji metabolicznej u organizmów roślinnych, w której spełniałaby jakąś rolę. Rtęć 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 antropopresji na terenie województwa małopolskiego.

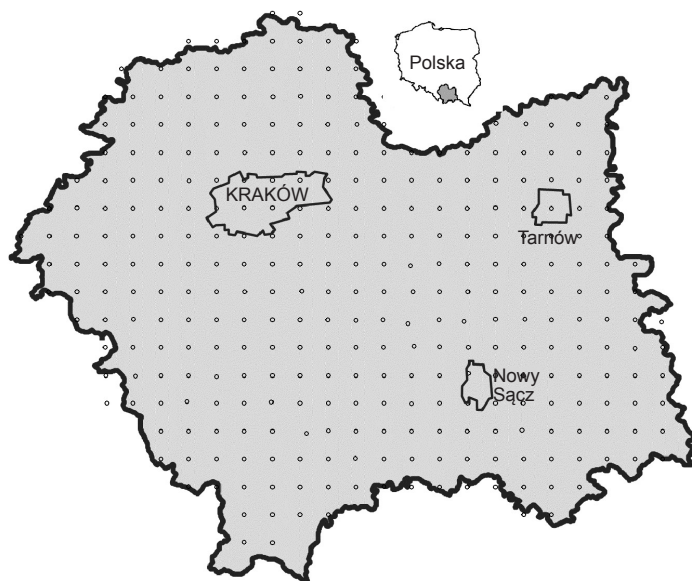
Material i metodyka

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 ± 2 m). 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 pośród 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. Ocenę 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 mg (lasy), 0,068 mg (użytki zielone), 0,059 mg (nieużytki) oraz 0,044 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 $\alpha \leq 0,05$; ²Ww – 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 Paśieczną (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 kruszczonośnych i związane z nimi złoża rud cynku i ołowiu oraz ich historyczna i obecna eksploatacja i przeróbka (kopalnia rud Zn-Pb Olkusz-Pomorzano), szczególnie hałdy odpadów. Zanieczyszczenie gleb rtęcią w tym rejonie powodują również olkuska Fabryka Naczyń Emaliowanych, Huta Szkła Walcowanego w Jaroszewcu 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 związany z naturalnie zwiększonym tłem geochemicznym oraz emisjami ze źródeł antropogenicznych. Do głównych źródeł zanieczyszczenia rtęcią należą emisje związane ze spalaniem paliw kopalnych (węgla) 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 zawartość 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

miejsu 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 ornych 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 ilu
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 ornych. 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 iłowej (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 coastal 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. Hławiczka S. (red.): *Metale ciężkie w środowisku. Prace Instytutu Ekologii Terenów Uprzemysłowych*. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 2008.
15. Hławiczka 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. K o ł o j z y-K a c z m a r c z y k B., M a z u r e k J.: Badania rtęci w wybranych złożach ropy naftowej regionu karpackiego. *Polityka Energetyczna Państwa*, 2008, **11(1)**: 213-217.
20. K o ł o j z y-K a c z m a r c z y k B., M a z u r e k J.: Zanieczyszczenie gleb związkami rtęci w zasięgu oddziaływania konwencjonalnej elektrowni na paliwo węglowe. *Polska Energetyka*, 2007, **10(2)**: 593-601.
21. K l u s k a 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. K o n c e w i c z-B a r a n M., G o n d e k 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. M a n a h a n S.W.: Toksykologia środowiska. Aspekty chemiczne i biochemiczne. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2006.
26. M a t i l a i n e n T., V e r t a M., K o r h o n e n K., U u s i R a u v a A., N i e m i 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. M e d y Ń s k a A., K a b a ł a C., W i e c z o r e k J., M a z u r e k R.: Zawartość rtęci w glebach leśnych w rejonie oddziaływania przemysłu miedziowego. Materiały konferencyjne. Rtęć w środowisku – identyfikacja zagrożeń dla środowiska, 2010, 151-157.
32. M o s z c z y Ń s k i P.: Ofiary rtęci. Wydawnictwo i Drukarnia „Secesja”. Kraków, 1993.
33. P a c y n a J.M., P a c y n a 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. P a s i e c z n a A.: Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 2003.
35. P a s i e c z n a A.: Rtęć w glebach obszarów zurbanizowanych. *Przegląd Geologiczny*, 2012, **60(1)**: 46-58.
36. P a s i e c z n a A.: Zawartość rtęci w glebach oraz osadach rzecznych i strumieniowych w regionie śląsko-krakowskim. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 2014, **457**: 69-86.
37. P i s a r e k I., G ł o w a c k i 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. Qing C.L., Mu S.S.: Preventing the soil Hg into terrestrial food chain. *Acta Science Circum*, 1995, **15**: 148-155.
40. Qishlaqi A., Moore 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. Rogalski L., Warمیński 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. Salmi R. (ed.): *Geochemical atlas of Europe. Part 1. Geological survey of Finland*, Espoo, 2005.
45. Seńczuk W.: *Toksykologia*. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa, 2002.
46. Senesi N., Loffredo 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. Szopka A., Karczewska A., Kabała C., Jezierski P., Bogacz A.: Zawartość rtęci w poziomach gleb leśnych Karkonoskiego Parku Narodowego w rejonie Szklarskiej Poręby. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2010, **42**: 167-175.
48. Szpadt R. (red.): *Zanieczyszczenie środowiska rtęcią i jej związkami*. Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska (Biblioteka Monitoringu Środowiska), Warszawa 1994.
49. Szynkowska M.I.: Kontrolowane stężenia rtęci w środowisku. <http://www.gbcpolska.pl>, 2010.
50. Timbrell J.: *Paradoks trucizn. Substancje 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

Sylwia Siebielec, Grzegorz Siebielec, Bożena Smreczak

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

ZANIECZYSZCZENIA OSADÓW DENNYCH RZEK I ZBIORNIKÓW WODNYCH*

Słowa kluczowe: osady dennie, pierwiastki śladowe, zanieczyszczenia organiczne

Wstęp

Osady dennie rzek i zbiorników wodnych stanowią istotny element ekosystemów wodnych, biorąc czynny udział w cyklu geochemicznym pierwiastków i materii organicznej. Mają istotny wpływ na stan środowiska, ponieważ zawierają zanieczyszczenia nieorganiczne, do których należą pierwiastki śladowe takie jak: ołów (Pb), kadm (Cd), cynk (Zn), rtęć (Hg) i chrom (Cr) oraz wiele grup trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO), np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), chloroorganiczne pestycydy (COP), w tym heksachlorobenzen, lindan czy dichlorodifenylotrichloroetan (DDT), polichlorowane dibenzodioksyny (PCDD), polichlorowane dibenzofurany (PCDF) i inne. Wysokie stężenia zanieczyszczeń w osadach dennych mogą być potencjalnie toksyczne dla organizmów wodnych, a w przypadku niewłaściwego zagospodarowania osadów, m.in. z odmulanych zbiorników wodnych, również stwarzać ryzyko toksycznego oddziaływania dla organizmów lądowych (5, 17, 21, 31).

Drogi, którymi pierwiastki i związki przedostają się do wód powierzchniowych, a potem są akumulowane w osadach dennych, to przede wszystkim odprowadzanie ścieków komunalnych i przemysłowych do zbiorników wodnych, spływy powierzchniowe z pól uprawnych gdzie zanieczyszczenia dostają się do gleb w wyniku działalności rolniczej i pozarolniczej, opad pyłów oraz transport (12, 14, 20).

Skład chemiczny osadów dennych rzek i zbiorników wodnych jest w znacznym stopniu uzależniony od działalności człowieka, która wpływa na sytuację geochemiczną panującą w zlewni (13). Analiza zawartości zanieczyszczeń zakumulowanych w osadach dennych zbiornika może być wykorzystana do oceny źródeł, prędkości

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

i dróg dystrybucji np. metali oraz zmian ich stężenia w czasie (13). Osady dennie mogą również zawierać znaczne ilości trwałych zanieczyszczeń organicznych, pochodzących zarówno ze źródeł naturalnych jak i antropogenicznych (tab.1) (14). Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie część TZO występuje głównie w formie zawieszonej. Po opadnięciu na dno zbiornika kumulują się w osadach dennych, stanowiąc czuły wskaźnik antropopresji.

Tabela 1

Naturalne i antropogeniczne pochodzenie trwałych zanieczyszczeń organicznych w środowisku

Trwałe zanieczyszczenia organiczne	Źródło występowania
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne	• Przetwarzanie węgla kamiennego w koksowniach • Spalanie węgla w gospodarstwach domowych • Transport • Spalanie odpadów komunalnych • Przetwarzanie ropy naftowej w rafineriach • Pożary naturalnych ekosystemów roślinnych itp.
Heksachlorobenzen	• Półprodukt - synteza substancji chemicznych • Spalanie odpadów komunalnych
Polichlorowane bifenyle	• Spalanie węgla w elektrowniach • Spalanie pozostałości poszpitalnych • Spalanie węgla kamiennego i drewna • Transport • Wycieki z wymienników ciepła bądź transformatorów • Procesy technologiczne
Pestycydy chloroorganiczne	• Środki ochrony roślin

Źródło: GIOŚ, 2012 (14)

Regulacje prawne dotyczące zanieczyszczeń osadów dennych

Zagadnienia unijnej polityki wodnej i związanych z nią środowiskowych norm jakości są zawarte w Dyrektywie 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 23 października 2000 r. (Dz.U.UE L z dnia 22 grudnia 2000 r.) (11) oraz Dyrektywie 2008/105/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 16 grudnia 2008 r. (Dz.U.UE L z dnia 24 grudnia 2008 r.), zmieniającej następujące dyrektywy Rady 82/176/EWG (10), 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz przekształcającej dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady. Krajowe regulacje prawne zapisane są w rozporządzeniach Ministra Środowiska dotyczących klasyfikowania oraz sposobu prowadzenia obserwacji jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz. U. Nr 258, poz. 1550) (24, 25).

Jakość osadów dennych rzek i jezior pod względem zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi oraz trwałymi zanieczyszczeniami organicznymi (TZO) jest oceniana w ramach krajowego programu „Monitoring osadów dennych rzek i jezior” (14). Do roku 2012 ocena zawartości zanieczyszczeń w osadach dennych była prowadzona na podstawie Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r.

w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek z pogłębiania akwenów morskich, zbiorników wodnych, stawów, cieków naturalnych oraz rowów jest zanieczyszczony (Dz. Ustaw Nr 55 poz. 498) (26). W Rozporządzeniu były wyszczególnione trzy grupy zanieczyszczeń: pierwiastki śladowe, WWA, PCB oraz podane ich dopuszczalne zawartości (tab. 2.). W 2013 r. powyższe Rozporządzenie zostało uchylone z braku podstawy prawnej. Obecnie klasyfikacja osadów prowadzona jest na podstawie kryteriów geochemicznych (tab. 3) oraz ekotoksykologicznych. Kryteria geochemiczne opracowane przez Państwowy Instytut Geologiczny – PIB dotyczą klasyfikacji czystości osadów dennych na podstawie zawartości w nich wybranych pierwiastków śladowych (6, 7). Kryteria ekotoksykologiczne oparte są na wskaźniku PEC (*Probable Effect Concentration*) (19). Wartość wskaźnika PEC mówi o takiej zawartości pierwiastka lub związku chemicznego, powyżej którego zauważalny jest toksyczny wpływ na organizm (21). Wskaźnik PEC przyjmuje następujące wartości: 33 mg arsenu (As); 4,98 mg Cd; 111 mg Cr; 149 mg miedzi (Cu); 48,6 mg niklu (Ni); 128 mg Pb; 1,06 mg Hg oraz 459 mg Zn·kg⁻¹ s.m. osadu. Dla zanieczyszczeń organicznych wartości PEC wynoszą 1,45 mg benzo(a)pirenu; 22,8 mg ΣWWA; 4,77 µg DDT; 1,38 µg lindanu i 676 µg PCB w kilogramie s.m. osadu (19).

Tabela 2

Dopuszczalne zawartości pierwiastków śladowych oraz trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach dennych według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. (26)

Rodzaj zanieczyszczenia	Zawartość graniczna (mg·kg ⁻¹ suchej masy)
Pierwiastki śladowe	
Arsen (As)	30
Chrom (Cr)	200
Cynk (Zn)	1000
Kadm (Cd)	7,5
Miedź (Cu)	150
Nikiel (Ni)	75
Ołów (Pb)	200
Rtęć (Hg)	1
Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA)	
Benzo(a)antracen	1,5
Benzo(b)fluoranten	1,5
Benzo(k)fluoranten	1,5
Benzo(ghi)perylene	1,0
Benzo(a)piren	1,0
Dibenzo(a,h)antracen	1,0
Indeno(1,2,3-c,d)ipren	1,0
Polichlorowane bifenyle (PCB)	
Suma kongenerów PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 i 180	0,3

Tabela 3

Klasy czystości osadów dennych na podstawie kryteriów geochemicznych (6)

Pierwiastek	Tło geochemiczne	Klasa I niezanieczyszczone	Klasa II miernie zanieczyszczone	Klasa III zanieczyszczone	Klasa IV silnie zanieczyszczone
Arsen (As)	<5	10	30	50	>50
Bar (Ba)	<50	100	500	1000	>1000
Chrom (Cr)	6	50	100	400	>400
Cynk (Zn)	73	200	500	1000	>1000
Kadm (Cd)	<0,5	1	3,5	6	>6
Kobalt (Co)	3	10	20	50	>50
Miedź (Cu)	7	40	100	200	>200
Nikiel (Ni)	5	16	40	50	>50
Ołów (Pb)	15	30	100	200	>200
Rtęć (Hg)	<0,05	0,1	0,5	1,0	>1,0
Srebro (Ag)	<0,5	1	2	5	>5

Źródło: Bojakowska, Sokołowska, 1998 (6)

Zanieczyszczenia osadów dennych jezior

W zakresie osadów dennych jezior dostępne są informacje na temat naukowych badań obiektów położonych w różnych częściach kraju, reprezentujących tereny rolnicze, naturalne i przemysłowe, a także wyniki krajowego monitoringu osadów dennych, nadzorowanego przez Główny Inspektorat Ochrony Środowiska. S i d o r u k i P o t a s z n i k (30) prowadziły ocenę stanu zanieczyszczenia ołowiem, cynkiem i chromem osadów dennych pobranych z jeziora Sunia położonego w obszarze niskiej intensywności rolnictwa w woj. warmińsko-mazurskim. Jezioro to jest wykorzystywane rekreacyjnie i w celach wędkarskich. Przeprowadzone analizy wykazały, iż osady denne jeziora charakteryzują się zróżnicowaniem pod względem zawartości wybranych pierwiastków. Największe zawartości pierwiastków śladowych zmierzono w osadach zlokalizowanych w strefie jeziora pozbawionej dostępu światła, umiejscowionej poniżej dolnej granicy występowania roślin. Najmniejsze zawartości pierwiastków oznaczono w próbkach pochodzących z miejsc strefy przybrzeżnej.

T r o j a n o w s k i i A n t o n o w i c z (34) przeprowadzili badania właściwości chemicznych osadów dennych jeziora Dołgie Wielkie, o charakterze przymorskim, woj. pomorskie. Pomiary wprawdzie nie obejmowały pierwiastków potencjalnie toksycznych (kadm, rtęć, arsen, ołów), jednak scharakteryzowano zmienność substancji i pierwiastków wpływających bezpośrednio na mobilność pierwiastków śladowych. Osady jeziora były zróżnicowane w zależności od położenia. Podążając w głąb jeziora zmniejsza się zawartość materii organicznej, a także związków azotu i fosforu. Azot występował w osadach głównie w formie azotu organicznego (średnio 88% azotu ogólnego). Fosfor występował w zbliżonych proporcjach zarówno w formie organicznej, jak i nieorganicznej, co decyduje z kolei o jego ruchliwości w środowisku.

Obszary z ograniczoną antropopresją reprezentują również badania S z a f r a n (32), które wykazały zróżnicowanie zawartości metali śladowych w osadach dennych płytkich jezior Pojezierza Łęczyńsko-Włodawskiego tj. Syczyńskiego, Sumin, Rotocze. Badane osady w porównaniu do tła geochemicznego, odznaczały się niską zawartością kadmu, cynku oraz miedzi, oraz podwyższoną zawartością ołowiu, co Autorka wiązała z wieloletnim nawożeniem gruntów ornych, reprezentujących główny sposób użytkowania gleb w tym rejonie. Wykazano istotną korelację poziomu pierwiastków śladowych z zawartością materii organicznej osadów, która pełni rolę sorbentu dla pierwiastków.

S z a l i Ń s k a i i n . (33) badali zawartość metali śladowych w osadach dennych u ujść dopływów Jeziora Goczałkowickiego w woj. śląskim. Jezioro to pełni istotną rolę w zaopatrzeniu Górnego Śląska w wodę, znajduje się jednak pod presją zarówno rolnictwa, jak i częściowo działalności przemysłowej. Osady jeziora były z reguły miernie zanieczyszczone metalami (kadm, miedź, cynk), a poziom zanieczyszczenia był zróżnicowany przestrzennie. Według Autorów fakt ten wskazuje na zagrożenie ekotoksykologiczne dla organizmów bentosowych jeziora, przy czym większość osadów dennych dopływów jeziora jest zatrzymywana w przepompowniach przed zrzutem do jeziora.

Krajowy monitoring jakości osadów dennych jest realizowany przez Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, jako komponent Monitoringu jakości śródlądowych wód powierzchniowych, będącego podsystemem Państwowego Monitoringu Środowiska. Nadzór nad monitoringiem osadów dennych prowadzi Główny Inspektorat Ochrony Środowiska (GIOŚ). Z badań monitoringowych przeprowadzonych w 2012 roku, wynika iż 20% osadów jeziornych nie jest zanieczyszczonych pierwiastkami śladowymi według kryterium geochemicznego, natomiast w 75% próbek stwierdzono niewielkie zanieczyszczenie (14). Stan zanieczyszczenia osadów poszczególnymi pierwiastkami śladowymi przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Udział osadów jezior w danej klasie zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi na podstawie krajowego monitoringu w 129 punktach pomiarowych

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ (14)

Spośród analizowanych pierwiastków największy udział próbek zanieczyszczonych (od miernego do silnego zanieczyszczenia) wykazano dla niklu (57%), baru (43%) i rtęci (37%) (tab. 4). Znacznie mniej przekroczeń w osadach jeziornych stwierdzono dla innych toksycznych pierwiastków: arsenu, kadmu i ołowiu, dla których ilość zanieczyszczonych próbek nie przekraczała 17%.

Tabela 4

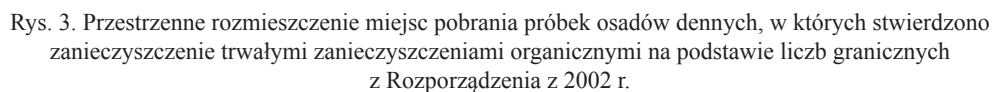
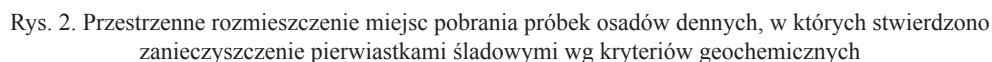
Procentowy udział osadów dennych jezior zanieczyszczonych pierwiastkami śladowymi

Pierwiastek	Niezanieczyszczone	Miennie zanieczyszczone	Zanieczyszczone	Silnie zanieczyszczone
Srebro (Ag)	98,45	0,78	0	0,78
Arsen (As)	87,60	10,85	1,55	0
Bar (Ba)	56,59	43,41	0	0
Kadm (Cd)	83,72	16,28	0	0
Kobalt (Co)	98,45	1,55	0	0
Chrom (Cr)	81,40	16,28	1,55	0,78
Miedź (Cu)	75,19	24,03	0	0,78
Rtęć (Hg)	62,79	35,66	1,55	0
Nikiel (Ni)	42,64	57,36	0	0
Ołów (Pb)	86,05	13,18	0,78	0
Cynk (Zn)	97,67	1,55	0	0,78

Źródło: opracowanie na podstawie krajowego monitoringu osadów dennych rzek i jezior (14)

Na rysunku 2 przedstawiono przestrzenną lokalizację miejsc, w których w roku 2012 stwierdzono, co najmniej mierne zanieczyszczenie osadów dennych najbardziej toksycznymi pierwiastkami, tzn. Cd, Pb, Hg i As. Na rysunku 1 uwzględniono osady jeziorne, rzeczne oraz osady pobrane z kanałów i sztucznych zbiorników.

Zakres krajowych badań monitoringowych jakości osadów dennych uwzględnia również różne grupy zanieczyszczeń organicznych, w tym WWA, PCB oraz chloroorganiczne pestycydy m.in. heksachlorobenzen, heksachlorocykloheksany (HCH) oraz DDT. Na szesnaście badanych jezior, w osadach dennych dziewięciu z nich stwierdzono przekroczenia określonej w Rozporządzeniu z 2002 r. dopuszczalnej zawartości benzo(a)pirenu lub/i Σ WWA. Największe stężenie B(a)P ($2160 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) i sumy WWA ($24\,871 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) zostało oznaczone w osadach jeziora Łąckie Duże. W przypadku PCB nie stwierdzono przekroczeń wartości dopuszczalnej ($300 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) podanej w Rozporządzeniu (28). Zawartość sumy izomerów heksachlorocykloheksanu nie przekraczała wartości $11,8 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, a sumy DDT $157,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Rysunek 3 przedstawia lokalizację jezior, których osady były w 2012 r. zanieczyszczone WWA oraz PCB.



Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ (14)

Zanieczyszczenia osadów dennych rzek

Kazimierowicz Z. i Kazimierowicz J. (18) prowadzili badania zawartości metali śladowych w zlewni rzeki Biebrzy i jej dopływów tj. Biebrza-Lipsk, Biebrza-Sztabin i Biebrza-Doliskowo, w dużej mierze reprezentującej obszary naturalne. Osady dennie były dość zróżnicowane pod względem zawartości pierwiastków śladowych. Poziom pierwiastków w osadach nie naruszał ekosystemu badanej rzeki. Największe zawartości niklu ($22,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) oraz miedzi ($8,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) w osadach dennych zaobserwowano w pobliżu miejsca pomiarowego zlokalizowanego na odcinku dopływu Biebrza-Lipsk. Autorzy sugerują, iż powodem takiego stanu było niedalekie położenie oczyszczalni ścieków komunalnych w Lipsku, a także spływy wód z pobliskich gruntów rolnych oraz gospodarstw. Dopływ Biebrza-Sztabin charakteryzował się najwyższą zawartością chromu ($15,6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) oraz cynku ($246,3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), natomiast Biebrza-Dolistowo kobaltu ($7,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Przyczyną tego faktu mogła być pobliska oczyszczalnia ścieków. Stężenie kadmu było podwyższone w punktach pomiarowych Biebrza-Ostrowa i Kamienna-Kamienna Stara: i wynosiło odpowiednio $1,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ oraz $0,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, co autorzy również wiążą z zanieczyszczeniami antropogenicznymi. Głównymi przyczynami przedostawania się pierwiastków do zlewni rzeki Biebrzy oraz jej dopływów są umiejscowione w pobliżu oczyszczalni ścieków, spływy z obszarów rolnych, mineralizacja nienaturalnie osuszanych torfowisk. Wg kryteriów geochemicznych zawartości Cu, Cr, Co i Ni kwalifikowały osady do I klasy czystości (niezanieczyszczone), natomiast w przypadku Cd i Zn ich zawartości mieściły się w zakresie klasy II (miernie zanieczyszczone) (6, 7).

Wojtkowska i Bogacki (36) przeprowadzili badania, których celem było określenie udziału form metali takich jak Zn, Cu, Pb oraz Cd w poszczególnych frakcjach osadów dennych rzeki Utraty, będącej dopływem Bzury, w pobliżu składowiska odpadów. Analizowane osady były zanieczyszczone pierwiastkami śladowymi, głównie miedzią oraz kadmem. Kadm dodatkowo odznaczał się dużą mobilnością. Z frakcjami mobilnymi powiązane były cynk i ołów, co wskazuje na możliwość ich wtórnego uruchamiania. Z kolei najmniejszą ruchliwość wyróżniała się miedź, występująca w dość dużych ilościach w połączeniach z frakcją organiczną.

Szczególne zainteresowanie wzbudza jakość osadów dennych rzek obszarów przemysłowych i poprzemysłowych. W ostatnich latach prowadzono badania nad zanieczyszczeniem wybranymi metalami i metaloidami osadów dennych rzeki Stoły w obszarze miejsko-przemysłowym Tarnowskich Gór (województwo śląskie) (28). Na obszarze tym działalność górnicza i hutnicza cynku, ołowiu i srebra była prowadzona od kilku stuleci. Autorzy stwierdzili, iż zmienność zawartości pierwiastków oraz frakcji iłowo-pyłowej osadów, kumulującej zwykle metale na trasie przepływu wody jest znaczna i zależy od charakteru pierwiastka, a także odcinka rzeki, z którego pobrano próbkę do analiz. Największe zawartości bezwzględne stwierdzono

dla takich pierwiastków jak: ołów, cynk oraz bor. Zwiększenie zawartości metali w osadach szczególnie zanotowano na odcinku rzeki znajdującym się w obszarze oddziaływania Zakładów Chemicznych. Wykorzystując wskaźnik zanieczyszczenia oraz współczynnik geoakumulacji, wykazano bardzo silne oraz silne zanieczyszczenie osadów Pb, Zn, Hg oraz Cd.

Barbusiński i Nocoń (2) oraz Nocoń (22) w latach 2004-2006 prowadzili badania na temat zawartości związków metali w osadach dennych Kłodnicy, prawobrzeżnego dopływu Odry, który ma źródła w granicach Katowic i płynie przez województwa śląskie i opolskie. Wg badań kadm stanowi główne zanieczyszczenie osadów dennych Kłodnicy, dlatego należy kontrolować poziom jego zawartości oraz źródła dopływu. Górnictwo węgla kamiennego również ma wpływ na stan chemiczny wód obszaru katowickiego, gdyż obecność żelaza czy manganu w osadach dennych Kłodnicy jest istotnie większa poniżej punktu pomiarowego odprowadzanych ścieków kopalnianych. Ponadto zanieczyszczenie rzeki Kłodnicy pierwiastkami takimi jak cynk czy ołów zmniejszyło się w 2006 roku w porównaniu do wyników analiz przeprowadzonych w roku 2004, a pozostawało na podobnym poziomie dla chromu, niklu i miedzi (2).

W późniejszych badaniach Nocoń (23) prowadził badania dotyczące zawartości pierwiastków śladowych w osadach dennych wybranych dopływów Kłodnicy tj. rzeki Bytomki, Czarniawki oraz Potoku Toszeckiego. Obszar badań mieści się w centralno-zachodniej części Katowic. Osady denne rzeki Bytomki według stosowanych wówczas klasyfikacji (26) były zanieczyszczone cynkiem, ołowiem oraz kadmem, natomiast osady denne rzeki Czarniawki były w nielicznych przypadkach zanieczyszczone. Autorzy sugerują, iż podwyższone zawartości pierwiastków śladowych w osadach dennych górnego odcinka Bytomki są konsekwencją dawniej istniejącego przemysłu wydobywczego. Z kolei osady denne pobrane na odcinku Potoku Toszeckiego nie były zanieczyszczone pierwiastkami śladowymi, a ich zawartość była porównywalna do naturalnej koncentracji pierwiastków w tym obszarze.

Z krajowych badań monitoringowych, koordynowanych przez GIOŚ, przeprowadzonych w 2012 roku, wynika, iż 42,91% osadów rzecznych nie jest zanieczyszczona pierwiastkami śladowymi, natomiast 46,91% charakteryzuje niewielkie zanieczyszczenie (rys. 4). Udział osadów rzecznych zanieczyszczonych poszczególnymi pierwiastkami śladowymi przedstawia tabela 5 (14).

Rozpatrując poszczególne pierwiastki należy zwrócić uwagę, że najwięcej, tzn. około 45% próbek osadów było zanieczyszczonych niklem, przy czym większość próbek mieściła się w zakresie miernego zanieczyszczenia (tab. 5). Stosunkowo nieznaczny odsetek próbek był zanieczyszczony arsenem (5%), nieco większy kadmem i ołowiem (ok. 10%). Niepokojący jest znaczny udział osadów o podwyższonej zawartości rtęci (20%).



Rys. 4. Procentowy udział osadów rzek w danej klasie zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi według kryteriów geochemicznych na podstawie krajowego monitoringu

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ (14)

Tabela 5

Udział (%) klas zanieczyszczenia osadów rzecznych pierwiastkami śladowymi na podstawie badań monitoringowych w 2012 r. (14)

Pierwiastek	Niezanieczyszczone	Miernie zanieczyszczone	Zanieczyszczone	Silnie zanieczyszczone
Srebro (Ag)	96,73	1,82	0,73	0,73
Arsen (As)	95,27	4,00	0,36	0,36
Bar (Ba)	74,55	23,64	1,82	0
Kadm (Cd)	89,45	8,73	1,09	0,73
Kobalt (Co)	96,73	3,27	0	0
Chrom (Cr)	84,36	13,82	1,82	0
Miedź (Cu)	82,91	16,00	1,09	0
Rtęć (Hg)	80,36	14,55	3,27	1,82
Nikiel (Ni)	55,27	42,18	2,17	0,36
Ołów (Pb)	90,55	7,64	1,45	0,36
Cynk (Zn)	89,09	8,36	1,45	1,09

Przeprowadzone analizy pozwalają stwierdzić, iż zawartość potencjalnie szkodliwych pierwiastków w osadach rzecznych jest zazwyczaj większa niż w przypadku osadów dennych jezior. Obserwacja ta wynika z faktu, że obiekty przemysłowe i aglomeracje miejskie znacznie rzadziej występują na terenie Pojezierzy (14), natomiast częściej są zlokalizowane w regionach południowych, gdzie położone są również górne części biegu głównych rzek kraju. Liczba przypadków przekroczeń zawartości granicznych jest również większa w przypadku osadów rzek niż osadów jeziornych, zarówno dla pierwiastków śladowych, jak i TZO (tab. 6).

Pomiary monitoringowe TZO w osadach dennych rzek wykazują przekroczenia zawartości benzo(a)pirenu i sumy WWA oraz podwyższone zawartości sumy PCB i sumy DDT. Największe stężenia benzo(a)pirenu oraz sumy WWA stwierdzono w osadach rzeki Orzyszy, odpowiednio $3080 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $31649 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$; Σ PCB ($487,6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) w osadach rzeki Prosnicy, a Σ DDT ($15\,321 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) w próbkach pobranych z osadów dennych na Wiśle. Przekroczenie dopuszczalnych zawartości TZO w stosunku do kryteriów podanych w Rozporządzeniu z 2002 r. (26) wystąpiło głównie na obszarze południowej Polski, w rejonach górnej i środkowej Odry oraz górnej i częściowo środkowej Wisły. Wysokie stężenia benzo(a)pirenu i polichlorowanych bifenyli w osadach rzek z tych rejonów są wynikiem odprowadzania do rzek dużych ładunków zanieczyszczeń z przemysłu i transportu oraz ścieków z dużych aglomeracji miejskich. Pomimo zakazu stosowania DDT, który obowiązuje w rolnictwie od ponad 40 lat, ciągle spotyka się wysokie stężenia tego insektycydu w środowisku. Wysokie zawartości DDT w osadach rzek mogą wynikać także z wymywania tych związków ze składowisk odpadów.

Tabela 6

Liczba przypadków przekroczeń zawartości dopuszczalnych w 2012 r. według Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w zależności od typu osadu

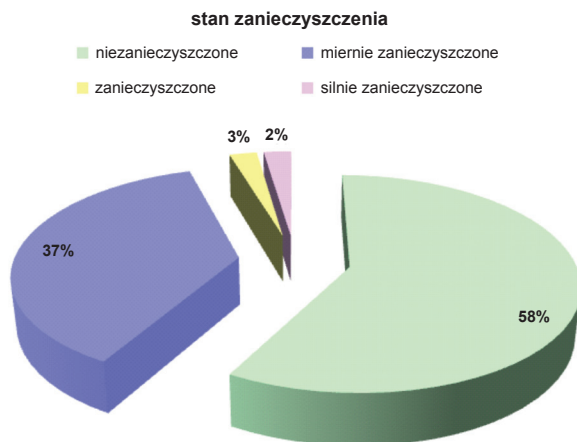
Rodzaj zanieczyszczenia	Osady jezior	Osady rzeczne	Osady kanałów i zbiorników zaporowych
Arsen (As)	2	2	0
Kadm (Cd)	0	4	1
Chrom (Cr)	1	3	0
Miedź (Cu)	1	2	0
Rtęć (Hg)	0	5	0
Nikiel (Ni)	0	0	0
Ołów (Pb)	1	5	2
Cynk (Zn)	1	3	1
Benzo(a)piren	5	8	2
Σ 7 PCB	1	1	0

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOS (14)

Zanieczyszczenia osadów dennych kanałów rzecznych i zbiorników zaporowych

Badania monitoringowe prowadzone w naszym kraju obejmują również osady kanałów rzecznych i zbiorników zaporowych. Osady do analiz są pobierane z 20 zbiorników zaporowych oraz 12 kanałów rzecznych. Najbardziej aktualne dane z 2013 wskazują, iż 58,14% osadów nie jest zanieczyszczonych pierwiastkami śladowymi, natomiast 37,21% wykazuje zanieczyszczenie w stopniu miernym (rys. 5).

Szczegółowe dane dotyczące zanieczyszczenia osadów dennych kanałów i zbiorników zaporowych poszczególnymi pierwiastkami przedstawia tabela 7 (14). Najwięcej próbek osadów kanałów i zbiorników o podwyższonej zawartości wystąpiło dla baru (30%), miedzi (25%) i chromu (16%). Silne zanieczyszczenie notowano jedynie w pojedynczych przypadkach dla kadmu, ołowiu i cynku. Najbardziej zanieczyszczone osady tymi pierwiastkami pochodziły z kanału Matylda koło Chrzanowa, który w przeszłości służył do odprowadzania wód kopalnianych z kopalni rud Zn-Pb „Matylda” (1). Pomimo, że kopalnia została zamknięta w 1972 r., wody niewielkiego kanału nadal odprowadzają zanieczyszczenia związane z działalnością przemysłową. Osady dennie kanału zawierają ekstremalnie wysokie zawartości ołowiu (sięgające ponad 1,7% s.m.), kadmu (do 404 mg·kg⁻¹ s.m.) i cynku (do 4,7% s.m.). Stosunkowo małe zawartości powyższych metali w wodzie i roślinach sugerują, że bardzo duże ich stężenia w osadach dennych mają mniejszy wpływ toksyczny na makrofity niż wskazują to kryteria ekotoksykologiczne (1). Ekstremalne zawartości kadmu i ołowiu powodują natomiast trudności z określeniem bezpiecznych sposobów postępowania z osadami tego kanału.



Rys. 5. Procentowy udział osadów dennych kanałów i zbiorników zaporowych w klasach zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi, zgodnie z kryteriami geochemicznymi

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych GIOŚ (14)

Badania osadów pochodzących z kanałów rzecznych i zbiorników zaporowych na obecność w nich trwałych zanieczyszczeń organicznych wykazały, iż WWA stanowią główną grupę substancji szkodliwych (14). Jedynie w osadach dennych kanałów Maszówek i Młyński stwierdzono przekroczenia dopuszczalnych zawartości dla benzo(a)pirenu (2790 µg·kg⁻¹ i 1168 µg·kg⁻¹) oraz sumy WWA (30822 µg·kg⁻¹ i 11869 µg·kg⁻¹). Nie stwierdzono natomiast przekroczeń zawartości Σ7PCB, Σ3HCH, heksachlorobenzenu oraz sumy DDT.

Tabela 7

Procentowy udział osadów dennych kanałów rzecznych i zbiorników zaporowych zanieczyszczonych pierwiastkami śladowymi

Pierwiastek	Niezanieczyszczone	Miennie zanieczyszczone	Zanieczyszczone	Silnie zanieczyszczone
Srebro (Ag)	97,67	2,33	0	0
Arsen (As)	95,35	4,65	0	0
Bar (Ba)	69,77	27,91	2,33	0
Kadm (Cd)	97,67	0	0	2,33
Kobalt (Co)	95,35	4,65	0	0
Chrom (Cr)	83,72	16,28	0	0
Miedź (Cu)	76,74	23,26	0	0
Rtęć (Hg)	86,05	13,95	0	0
Nikiel (Ni)	86,05	13,95	0	0
Ołów (Pb)	95,35	2,33	0	2,33
Cynk (Zn)	95,35	2,33	0	2,33

Źródło: opracowanie własne na podstawie badań monitoringowych (14)

H a z i a k i i n . (16) przeprowadzili badania, które dotyczyły oceny przestrzennej zawartości cynku w osadach dennych zbiornika Czorszyńskiego. Średnie zawartości cynku minimalnie przekraczały naturalny poziom tego pierwiastka dla analizowanego obszaru. Ponadto osady denne Zbiornika Czorszyńskiego charakteryzowały się znacznym przestrzennym zróżnicowaniem zawartości tego metalu (36-118 mg·kg⁻¹ s.m.). Zaobserwowano również korelacje pomiędzy zawartością Zn w osadach dennych a substancją organiczną, frakcją ilastą, a także zawartościami żelaza, niklu i miedzi. Największe zawartości Zn zmierzono w punktach pomiarowych niedaleko zapory oraz w pobliżu dawnego koryta Dunajca. Na terenie zbiornika stężenie cynku nie przekraczało wartości progowych tzw. LEL (ang. *Lowest Effect Level*) – określających poziom zanieczyszczenia osadów, gdzie negatywny wpływ na organizmy bentosowe zaczyna być zauważalny.

Z kolei B ą k i i n . (4) zanotowali duże przestrzenne zróżnicowanie zawartości pierwiastków w osadach dennych zbiornika Suchedniów. Największe zawartości takich pierwiastków jak: Cr, Zn, Cu, Cd zanotowano w pobliżu zapory czołowej, natomiast w górnych partiach akwenu stwierdzono wysokie zawartości Pb, Cd, Ni. W badaniach tych do oszacowania stanu zanieczyszczenia osadów wykorzystano takie parametry jak indeks geoakumulacji, współczynnik zanieczyszczenia, stopień zanieczyszczenia, klasy czystości osadów oraz odnoszono się do Rozporządzenia Ministra Środowiska dotyczącego oceny stanu chemicznego wód podziemnych. Z klasyfikacji tej wynikało, iż osady denne były rozmaicie zanieczyszczone pierwiastkami śladowymi, od poziomu umiarkowanego aż do określonego jako silne zanieczyszczenie. Stosując nieco inne podejście do oceny, a mianowicie charakterystykę porównawczą pomiędzy

zawartością pierwiastka a jego tłem geochemicznym, autorzy stwierdzili, że brak było przekroczeń dla Cr, Cu, Ni, Zn, natomiast wzbogacenie zaobserwowano dla Pb i Cd.

Dąbrowska (9) prowadziła badania na temat poziomu oraz frakcji metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Kozłowa Góra. Z analiz tych wynika, iż największe zawartości zanotowano dla cynku uznając osad jako zanieczyszczony wg klasyfikacji geochemicznej. Wartość PEL (*Probable Effect Level*), określająca zawartość pierwiastka, powyżej której toksyczny wpływ na organizm jest prawdopodobny, została przekroczona w odniesieniu do kadmu ($PEL = 3,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w dwóch punktach pomiarowych, cynku ($PEL = 315 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w jednej lokalizacji oraz ołowiu ($PEL = 91 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) w wszystkich miejscach pobrania materiału do badań. Cechą charakterystyczną tych osadów był niewielki udział frakcji wymiennej pierwiastków w ich całkowitej zawartości. Frakcje związków w zasadzie nierozpuszczalnych zawierały najczęściej cynku oraz chromu. We frakcji organiczno-siarczkowej w największym stopniu była obecna miedź, a nikiel oraz ołów występował w znacznym stopniu w połączeniu z węglanami. W zależności od miejsca pobrania próbek, kadm występował w przeważającej ilości we frakcji uwodnionych tlenków żelaza oraz manganu bądź we frakcji węglanowej (9).

Badania Senze i in. (29) dotyczyły z kolei akumulacji miedzi, niklu, kadmu, ołowiu i cynku w osadach dennych zbiornika Owiesno, położonego na terenie województwa dolnośląskiego, w zależności od pory roku. Przeprowadzone analizy wykazały, że osady denne z okresu wiosennego, letniego i jesiennego zaliczyć można do I i II klasy czystości według klasyfikacji opartej na kryteriach geochemicznych, natomiast w okresie zimowym nastąpiło podwyższenie zawartości badanych pierwiastków śladowych. Zanotowano wysokie współczynniki akumulacji metali w osadzie, określane poprzez stosunek zawartości pierwiastka w osadzie do jego stężenia w wodzie. Stan ten obserwowano szczególnie w okresie zimowym, pomimo, że stężenia pierwiastków w wodzie z reguły pozostawały w granicach określonych dla wód niezanieczyszczonych. Odczyn osadów dennych, decydujący o mobilności pierwiastków, wahał się znacznie w czterech okresach roku, od 4,05 w okresie letnim do 7,23 w okresie wiosennym.

Gierszewski (15) badał czynniki wpływające na zmienność akumulacji pierwiastków śladowych w osadach zbiornika wrocławskiego. Koncentracja przeanalizowanych pierwiastków śladowych była większa od poziomu tła geochemicznego (szczególnie kadmu, cynku, ołowiu oraz arsenu) a zawartość pierwiastków była w największym stopniu skorelowana z zawartością materii organicznej oraz uwodnionych tlenków żelaza w osadzie.

Sztuczny zbiornik Włocławek był również obiektem badań Urbaniak i in. (35). W badaniach porównano zawartości polichlorowanych dibenzodioskyn (PCDD) i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDF) w osadach dennych 3 sztucznych zbiorników wodnych: Włocławek na Wiśle, Jeziorsko na Warcie i Sulejów na Pilicy. Zbiorniki te reprezentowały, odpowiednio, zlewnie o typie przemysłowo-miejsko-rolniczym, miejsko-rolniczym i rolniczym. Zawartości dioksyn i ich pochodnych w osadach

dennych są niezmiernie rzadko badane z uwagi na duży koszt badań oraz ograniczoną dostępność wyspecjalizowanego sprzętu analitycznego. Analizy wykazały znacznie niższe zawartości PCDD/PCDF w osadach zbiornika Sulejów niż w osadach pozostałych zbiorników (suma PCDD /PCDF wynosiła 176-224 ng·kg⁻¹ w zbiorniku Sulejów oraz 269-518 ng·kg⁻¹ i 515-765 ng·kg⁻¹, odpowiednio w zbiornikach Jeziorsko i Włocławek), wskazując, że w zlewniach o charakterze miejskim i przemysłowym można spodziewać się wystąpienia większego zagrożenia środowiskowego ze strony TZO zawartych w osadach dennych. Z kolei analizy próbek wodnych w strefie wlotowej do zbiornika i po wyjściu ze zbiornika wskazują na znaczną redukcję PCDD/PCDF w wodach w wyniku akumulacji w osadach dennych oraz biologicznych przemian tych związków w obrębie zbiornika. Fakt ten sugeruje mniejsze ryzyko zanieczyszczenia tymi związkami obszarów nadmorskich oraz pozytywną rolę zbiorników dla jakości wód rzecznych. Z drugiej strony zjawiska znacznej akumulacji TZO w osadach dennych powodują, że sposoby zagospodarowania tych osadów są problemem bardziej złożonym i wymagają szczegółowych badań.

Zagospodarowanie osadów dennych

Badania nad zagospodarowaniem przyrodniczym osadów dennych są nieliczne. Gałka i Wiątkowski (12) określili obciążenia zanieczyszczeniami osadów w niewielkich zbiornikach wodnych umiejscowionych przy zlewniach rolniczych, które w tym przypadku były reprezentowane przez zbiornik Psurów. Analizy wykazały, iż przebadane osady denne są potencjalnie niezanieczyszczone, a zawartości pierwiastków podobne do ich naturalnej koncentracji. W związku z tym Autorzy stwierdzili, że istnieje możliwość rolniczego wykorzystania tych osadów bez szkody dla ekosystemu glebowego.

Badania nad możliwością wykorzystania osadów dennych do odnowy parku umiejscowionego we Wrocławiu-Pawłowicach prowadził Gałka (13). Przeprowadzone analizy dotyczyły zawartości pierwiastków śladowych i WWA w osadach dennych pochodzących ze stawów i rowów znajdujących się w parku. Zawartości zanieczyszczeń w osadach dennych nie przekraczały norm zawartych w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. (Dz. Ustaw z 2002 r. Nr 55 poz. 498) oraz Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w (Dz. Ustaw z 2002 r. Nr 165 poz. 1359) (28, 29). Zawartość jednego z WWA - indeno(1,2,3-c,d)piranu, osiągała 90% wartości dozwolonej, natomiast stężenia pozostałych WWA występowały na poziomie 5 - 45% ówczesnego dopuszczalnego poziomu. Autor przeprowadził dodatkowe testy wykorzystania osadów dennych do celów rekultywacyjnych. Obszar poddany działaniom stanowił teren parku, oraz wyrobisko dawnej piaskowni. Zdaniem Gałka (13), wykorzystanie urobku z oczyszczania stawów do odnowy terenu parku jest alternatywą dla traktowania osadów dennych jako odpadów. Poza tym osady zawierają potrzebne roślinom makroskładniki oraz materię organiczną (13).

Baran i in. (3) prowadzili badania na temat wpływu osadu dennego pochodzącego ze zbiornika Besko na plonowanie i zawartość makroelementów w biomase kukurydzy. Jak wynika z przeprowadzonych badań, osad denny zaaplikowany do gleby lekkiej wpłynął pozytywnie na plon kukurydzy, jednakże dotyczyło to wyłącznie dawki odpowiadającej 5% masy gleby. Większe dawki osadu dodawanego do gleby wpływały niekorzystnie na plon i jak można sądzić mogą być jedynie rozpatrywane w celach rekultywacyjnych, gdzie osad jest potencjalnie wprowadzany do podłoża bezglebowego jako element strukturotwórczy i glebotwórczy, a następnie wysiewane są odporne rośliny rekultywacyjne (trawy).

Podsumowanie

Z uwagi na fakt, że osady denne usuwane są jedynie w przypadkach nadmiernego wypływania się jezior, zbiorników lub w razie potrzeby udrożnienia rzek, problem bezpiecznego zagospodarowania osadów jest niedoceniony. W związku z tym badania nad sposobami zagospodarowania osadów dennych są nieliczne oraz brak jest dedykowanych temu zagadnieniu regulacji prawnych. Jedynie Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 maja 2015 r. w sprawie odzysku odpadów poza instalacjami i urządzeniami (27) wymienia metodę odzysku R5 jako potencjalny sposób zagospodarowania osadów dennych, np. do budowy i utrzymania obiektów hydrotechnicznych, takich jak sztuczne wyspy, nabrzeża, wały, zabezpieczenia brzegu i inne, lub utwardzania powierzchni – pod warunkiem, że urobek nie jest zanieczyszczony.

Dostępne badania naukowe wskazują na dużą zmienność zawartości pierwiastków śladowych w osadach jezior, również zmienność przestrzenną i sezonową w obrębie tego samego obiektu. W przypadku rzek, jakość osadów dennych w dużej mierze zależy od wielkości koryta rzeki, terenu przez jaki przepływa oraz charakteru zlewni.

Najbardziej obszernych danych dotyczących zawartości zanieczyszczeń w osadach dennych dostarcza krajowy monitoring jakości osadów dennych, realizowany przez PIG-PIB, a koordynowany przez GIOŚ. Monitoring ten stanowi element Państwowego Monitoringu Środowiska. Z analiz na poziomie kraju wynika, iż osady jezior są z reguły bardziej zanieczyszczone WWA oraz PCB niż osady rzeczne. Jednak najwyższe zawartości TZO obserwowane w osadach rzecznych są wyższe niż maksymalne wartości zmierzone w osadach pochodzących z jezior. W przypadku pierwiastków śladowych więcej przypadków zanieczyszczonych osadów stwierdza się w rzekach niż w jeziorach.

Potencjalnie osady denne mogą być zagospodarowywane w rekultywacji gleb, jednak takie wykorzystanie osadów może odbywać się jedynie w bezpieczny środowiskowo sposób. Niezbędne są zatem obszerne badania nad biodostępnością zanieczyszczeń, również tych rzadziej oznaczanych, w celu rozpoznania zagrożenia środowiskowego, oraz metodami uzdatniania osadów przed ich utylizacją.

Literatura

1. Aleksander-Kwaterczak U., Ciszewski D., Szarek-Gwiazda E., Kwandrans J., Wilk-Woźniak E., Waloszek A.: Wpływ historycznej działalności kopalni rud Zn-Pb w Chrzanowie na stan środowiska wodnego doliny Matyldy. *Górnictwo i Geologia*, 2010, **4**: 21-30.
2. Barbusiński K., Nocoń W.: Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy. *Ochrona Środowiska*, 2011, **33(1)**: 13-17.
3. Baran A., Jasiewicz Cz., Tarnawski M.: Wpływ osadów dennych pobranych ze zbiornika Besko na plon i zawartość makroelementów w biomase kukurydzy. *Proceedings of EC Opole 2013*, **7(1)**: 193-198.
4. Bąk Ł., Górski J., Rabajczyk A., Szwed M.: Zawartość związków metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Suchedniów. *Proceedings of ECOpole 2013*, **7(1)**: 287-294.
5. Bielak S.: Zanieczyszczenia antropogeniczne w osadach dennych rzek Biebrzańskiego Parku Narodowego. *Ekoprofit*, 2006, **1**: 73-81.
6. Bojakowska I., Sokołowska G.: Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegląd Geologiczny*, 1998, **46(1)**: 49-54.
7. Bojakowska I.: Kryteria oceny zanieczyszczenia osadów wodnych. *Przegląd Ekologiczny* 2001, **49(3)**: 213-218.
8. Cieślewicz J.: Zróżnicowanie właściwości fizykochemicznych osadów dennych pięciu jezior Pojezierza Iławskiego. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, **50**: 156-169.
9. Dąbrowska L.: Specjacja metali ciężkich w osadach dennych zbiornika Kozłowa Góra. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2011, **49**: 354-364.
10. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2008/105/WE z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie środowiskowych norm jakości w dziedzinie polityki wodnej, zmieniająca i w następstwie uchylająca dyrektywy Rady 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG i 86/280/EWG oraz zmieniająca dyrektywę 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady (Dz.U.UE L z dnia 24 grudnia 2008 r.).
11. Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2000/60/WE z dnia 23 października 2000 r. ustanawiająca ramy wspólnotowego działania w dziedzinie polityki wodnej (Dz.U.UE L z dnia 22 grudnia 2000 r.).
12. Gałka B., Wiatkowski M.: Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych małego zbiornika wodnego Psurów. *Ochrona środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2010, **42**: 235-232.
13. Gałka B.: Ocena stopnia zanieczyszczenia i możliwość zagospodarowania osadów dennych z małych obiektów wodnych w parku we Wrocławiu-Pawłowicach. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 2010, **42**: 233-239.
14. Główny Inspektorat Ochrony Środowiska, 2012.
<http://ekoinfonet.gios.gov.pl/osady/mapa/Programy/2012.pdf>
15. Gierszewski P.: Koncentracja metali ciężkich w osadach zbiornika wrocławskiego jako wskaźnik hydrodynamicznych warunków depozycji. *Landform Analysis*, 2008, **9**: 79-82.
16. Haziak T., Czaplicka-Kotas A., Ślusarczyk Z., Szalińska E.: Przestrzenne zmiany stężeń cynku w osadach dennych Zbiornika Czortyńskiego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2013, **1**: 57-68.
17. Ibragimow A., Głosińska G., Siepak M., Walna B.: Heavy metals in sediments of the Odra River Floyd-plains – introductory research. *Quaestions Geographicae*, 2010, **29(1)**: 37-47.

18. Kazimierowicz Z., Kazimierowicz J.: Badania zawartości metali ciężkich w zlewni rzeki Biebrzy i jej trzech dopływów. *Inżynieria Ekologiczna*, 2014, **40**: 25-32.
19. MacDonald D., Ingersoll C., Berger T.: Development and evaluation of consensus-based sediment development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2000, **39**: 20-31.
20. Mioduszeński W., Ślesicka A., Okruszko T.: Wybrane problemy gospodarowania wodą w Dolinie Biebrzy. W: Kotlina Biebrzańska i Biebrzański Park Narodowy. Aktualny stan, walory, zagrożenia i potrzeby czynnej ochrony środowiska. Białystok: Wydaw. WEŚ, 2004, 214-264.
21. Mucha A.P., Vasconcelos M.T.S.D., Bordalo A.A.: Macro benthic community In the Douro Estuary: relations with heavy metals and natural sediment characteristic. *Environmental Pollution*, 2003, **121**: 169-180.
22. Nocoń W.: Zawartość metali ciężkich w osadach dennych rzeki Kłodnicy. *Journal of Elementology*, 2006, **11(4)**: 457-466.
23. Nocoń W.: Metale ciężkie w osadach dennych wybranych dopływów rzeki Kłodnicy. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2009, **12(1)**: 65-76.
24. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 15 listopada 2011 r. w sprawie form i sposobu prowadzenia monitoringu jednolitych części wód powierzchniowych i podziemnych (Dz. U. z 2011 r. Nr 258 poz. 1550).
25. Rozporządzenie Ministra środowiska z dnia 20 sierpnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych. (Dz. U. 2008r. Nr 162 poz. 1008).
26. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 16 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów oraz stężeń substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony (Dz. U. z 2002 Nr 55 poz. 498).
27. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 maja 2015 r. w sprawie odzysku odpadów poza instalacjami i urządzeniami (Dz. U. z 2002 r. Nr 165 poz. 1359).
28. Rubin H., Rubin K., Siodłak A., Skuza P.: Ocena zanieczyszczenia wybranymi metalami i metaloidami osadów dennych rzeki Stoły na terenie miejsko-przemysłowym Tarnowskich Gór. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 2011, **445**: 615-624.
29. Senze M., Kowalska-Górska M., Zięba M.: Bioakumulacja miedzi, niklu, kadmu, ołowiu i cynku w osadach dennych zbiornika Owiesno (województwo dolnośląskie). *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Biologia i Hodowla Zwierząt*, 2010, **577**: 125-133.
30. Sidoruk M., Potasznik A.: Ocena stanu zanieczyszczenia ołowiem, cynkiem i chromem osadów dennych jeziora Sunia. *Proceedings of ECOpole 2013*, **7(2)**: 713-720.
31. Sojka M., Siepak M., Gnojska E.: Ocena zawartości metali ciężkich w osadach dennych wstępnej części zbiornika retencyjnego Stare Miasto na rzece Powie. *Ochrona środowiska*, 2013, **15**: 1916-1928.
32. Szafran K.: Metale ciężkie w osadach dennych trzech płytkich jezior Łęczyńsko-Włodawskich. *Acta Agrophysica*, 2003, **1(2)**: 329-337.
33. Szalińska E., Koperczak A., Czaplicka-Kotas A.: Badania zawartości metali ciężkich w osadach dennych dopływów Jeziora Goczałkowickiego. *Ochrona Środowiska*, 2010, **32(1)**: 21-25.
34. Trojanowski J., Antonowicz J.: Właściwości chemiczne osadów dennych jeziora Dołgie Wielkie. *Śląskie prace biologiczne*, 2005, **2**: 122-133.

-
35. Urbaniak M., Kiedrzyńska E., Zieliński M., Tołoczko W., Zalewski M.: Spatial distribution and reduction of PCDD/PCDF toxic equivalents along three shallow lowland reservoirs. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2014, **21**: 4441-4452.
36. Wojtkowska M., Bogacki J.: Wykorzystanie analizy specyjacyjnej w monitoringu metali ciężkich w osadach dennych na przykładzie rzeki Utraty. *Ochrona Środowiska*, 2012, **4(34)**: 44-46.
-

Adres do korespondencji:

mgr inż. Sylwia Siebielec
Zakład Mikrobiologii Rolniczej
IUNG-PIB
ul. Czartoryskich 8
24-100 Puławy
tel. (81) 47 86 952
email: sstaniak@iung.pulawy.pl

Ewa Stanisławska-Głubiak, Jolanta Korzeniowska, Anna Kocoń

*Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy
w Puławach*

REAKCJA WIERZBY I KUKURYDZY NA OBECNOŚĆ METALI CIĘŻKICH W GLEBIE Z UWZGLĘDNIENIEM REMEDIACJI PRZY POMOCY TORFU*

Słowa kluczowe: metale ciężkie, gleba piaskowa, gleba lessowa, współczynnik bioakumulacji, współczynnik translokacji, remediacja, torf

Wstęp

Wiele prac badawczych poświęcono poszukiwaniu gatunków roślin przydatnych do oczyszczania gleby z nadmiaru metali ciężkich (20, 23, 31). Proces fitoekstrakcji metali może być efektywny w przypadku roślin charakteryzujących się zdolnością gromadzenia bardzo dużych ilości metalu w częściach nadziemnych, na poziomie tzw. hiperakumulacji, wytwarzających jednocześnie dużą ilość biomasy. Znalezienie takich gatunków roślin w naturze jest dość trudne, jednak stosowanie metod inżynierii genetycznej pozwala przypuszczać, że w przyszłości pojawią się nowe gatunki i odmiany roślin o zdolności do efektywnej fitoekstrakcji pierwiastków śladowych z zanieczyszczonego środowiska. Z metodą fitoekstrakcji wiąże się jednak dotychczas nierozwiązany problem sposobu zagospodarowania skażonej części nadziemnej roślin i opracowania technologii ewentualnego odzysku metali ze skażonej biomasy. Dlatego obecnie spośród technik fitoremediacyjnych najczęściej znajduje zastosowanie metoda fitostabilizacji, która polega na zasiedlaniu terenów zanieczyszczonych roślinami tolerującymi wysokie stężenia substancji toksycznych, np. metali ciężkich. Celem tej metody nie jest usunięcie metali z gleby, lecz obniżenie ich bioprzyswajalności, zabezpieczenie skażonej gleby przed degradacją wskutek erozji i przenoszeniem zanieczyszczeń na tereny sąsiednie oraz ograniczenie ryzyka bezpośredniego kontaktu zwierząt i człowieka z zanieczyszczeniami. Rośliny użyte do fitostabilizacji, oprócz tolerancji na nadmierne zawartości metali w glebie, powinny charakteryzować się dużym współczynnikiem ich bioakumulacji w korzeniach i nieznacznym ich transportem do organów nadziemnych (4).

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

W grupie roślin przydatnych do fitostabilizacji wymienia się rośliny uprawiane do celów energetycznych, przeznaczone do bezpośredniego spalania, jak wierzba, topola, ślazier czy miskant oraz przetwarzane na paliwa, jak rzepak czy kukurydza.

Wielu autorów badało przydatność wierzby wiciowej (*Salix viminalis*) do rekultywacji gleb zanieczyszczonych różnymi metalami. Na ogół jednak prace te dotyczą procesu fitoekstrakcji i często prowadzone są na siewkach w kulturach wodnych lub w wazonach (1, 16, 26, 27, 30).

W szerokim opracowaniu autorstwa K a b a ł y i i n . (17) dokonano przeglądu aktualnego stanu wiedzy na temat przydatności najważniejszych gatunków roślin energetycznych do rekultywacji gleb zdegradowanych chemicznie. Pod uwagę wzięto tolerancję na zanieczyszczenie metalami ciężkimi oraz zdolność ich akumulacji przez wierzbę, topolę, miskant, ślazier i topinambur. Według tego opracowania większość roślin odznacza się zdolnością akumulacji cynku i kadmu w biomase części nadziemnych oraz gromadzenia miedzi i ołowiu w korzeniach. Na glebach słabo zanieczyszczonych możliwa jest uprawa wszystkich roślin energetycznych, w tym miskanta i ślazier, pod warunkiem zapewnienia odpowiedniej zasobności podłoża w składniki nawozowe oraz wilgotności. Do uprawy na glebach średnio i silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi zalecane są wybrane klony wierzby wiciowej, o relatywnie dużej tolerancji na zanieczyszczenie, dużych zdolnościach fitoekstrakcji metali oraz zadowalająco wysokim plonie biomasy. Uważa się, że plantacje topoli powinny być stosowane przede wszystkim do fitostabilizacji ołowiu, miedzi i kadmu.

W badaniach K o r z e n i o w s k i e j i i n . (21) wierzba wiciowa (*Salix viminalis*) w porównaniu z mozgą trzcinową (*Phalaris arundinacea*) i kukurydzą (*Zea mays*) wykazywała większą tolerancję na powierzchniowe skażenie gleby zarówno miedzią, niklem, jak i cynkiem, co predysponuje ją do fitostabilizacji terenów skażonych badanymi metalami. Jednak gromadzenie znacznych ilości niklu i cynku w liściach powoduje pewne ryzyko rozprzestrzenienia się tych zanieczyszczeń w środowisku. Autorzy stwierdzili również, że mozga trzcinowa nie nadaje się do fitostabilizacji terenów zanieczyszczonych cynkiem. Wykazywała ona znacznie mniejszą tolerancję na ten pierwiastek niż wierzba i kukurydza. Roślina ta może być stosowana w przypadku skażenia gleby miedzią i niklem. Kukurydza natomiast nie powinna być uprawiana jako roślina fitostabilizacyjna na terenach skażonych niklem, może być jednak przydatna do uprawy na terenach zanieczyszczonych cynkiem i miedzią. Wszystkie badane rośliny gromadziły miedź i nikiel głównie w korzeniach a nie w częściach nadziemnych, co jest korzystne z punktu widzenia procesu fitostabilizacji. Wyjątkiem były liście wierzby, które wykazywały taki sam poziom niklu jak jej korzenie.

Większą skuteczność procesu fitostabilizacji można uzyskać, wprowadzając do gleby substancje blokujące metale ciężkie poprzez zmianę odczynu gleby lub zwiększenie jej kompleksu sorpcyjnego. Jest to korzystne szczególnie w przypadku gleb kwaśnych i o małej pojemności sorpcyjnej, np. gleb piaszczystych. W celu ograniczenia mobilności metali w glebie i ich pobierania przez rośliny najczęściej stosuje się wapno

i różnego rodzaju dodatki organiczne w postaci kompostów, węgla organicznego, kory drzewnej, trocin, nawozów zielonych, osadów ściekowych, a także torfu (10, 22, 34). Metale można również unieruchomić w glebie, wykorzystując tzw. sorpcję chemiczną, poprzez stosowanie fosforytów czy innych materiałów zawierających fosforany (5, 25, 33).

Prowadzono wiele testów laboratoryjnych nad właściwościami sorpcyjnymi torfu, w których wykazano jego zdolność do immobilizacji metali (7, 12, 15, 19, 24), a także detoksykacji zanieczyszczeń organicznych (9). Badania prowadzone nad możliwością wykorzystania torfu do remediacji wód zanieczyszczonych metalami ciężkimi potwierdziły zdolność torfu do wychwytywania metali i składników pokarmowych ze środowiska wodnego. Stwierdzono zdolność torfu do usuwania z wody Cd (11), Cr (32), Cu (8, 11), Ni (11, 13), a także Pb i Zn (11). Naukowcy dowiedli, że istnieją różne mechanizmy sorbowania metali przez torf, które zależą od rodzaju torfu i jego postaci (mniej lub bardziej rozłożony), rodzaju metalu i jego stężenia. Za najbardziej powszechny mechanizm uważa się wymianę jonową (6, 13, 14). Dowiedziono również, że torf sorbuje metale przez kompleksację, adsorpcję powierzchniową (3, 11, 13) i sorpcję chemiczną (31). *B r a w n i i n .* (2) donoszą, na podstawie prac różnych autorów, że kluczową rolę w sorpcji jonów metali przez torf odgrywa pH. Optymalne pH torfu dla sorpcji metali zależy od rodzaju metalu, ale generalnie zawiera się w przedziale 3.5-6.5. Z badań różnych autorów cytowanych przez *B r a w n a i i n .* (2) wynika, że dla torfu kolejność wiązania metali na drodze wymiany jonowej jest następująca: $Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$. Właściwości sorpcyjne torfu pod kątem ich potencjalnego wykorzystania do remediacji gleb zanieczyszczonych Pb, Cu i Zn zostały potwierdzone w badaniach *N w a c h u k w u i P u l f o r d* (28).

Celem niniejszych badań była ocena tolerancji wierzby i kukurydzy na łączne zanieczyszczenie gleby kadmem, ołowiem i cynkiem, jak również ocena skuteczności remediacyjnej torfu stosownego na glebie zanieczyszczonej tymi pierwiastkami.

Metodyka

Przeprowadzono 2-letnie doświadczenie z wierzbą wiciową oraz 2 jednoroczne doświadczenia z kukurydzą w układzie kompletnej randomizacji, w 4 powtórzeniach. Wykorzystano obetonowane mikropoletka o wymiarach 1 x 1,2 x 1m, wypełnione glebami piaskową i lessową, które 10 lat wcześniej były symulacyjnie zanieczyszczone metalami do głębokości 20 cm (tab. 1). Zawartość metali w glebie piaskowej była wielokrotnie niższa, niż w glebie lessowej, choć obie według klasyfikacji *K a b a t y - P e n d i a s i i n .* (18) były zanieczyszczone wszystkimi metalami w stopniu średnim (III°), z wyjątkiem zanieczyszczenia gleby piaskowej Cd, które sklasyfikowano jako słabe (II°). Jednocześnie Zawartości Pb i Zn w obu glebach oraz Cd w glebie lessowej wielokrotnie przekraczały poziom dopuszczalny określony w Rozporządzeniu Ministra Środowiska (29).

Na każdej z dwu gleb porównywano następujące obiekty: 1. Kontrola; 2. Torf w dawce pojedynczej (T1); 3. Cd + Pb + Zn (MC); 4. MC + T1; 5. MC + T2 (torf w dawce podwójnej). Zastosowano torf ogrodniczy o ciężarze właściwym 0,25 kg/l, pH-6.5. OM-45.2%, CEC- 52.1 cmol kg⁻¹, N-2.3%, C-30.0%, C/N-13.0. Torf wymieszano z glebą na głębokość 20 cm jesienią 2010 roku w dawkach 20 i 40 l/poletko.

Tabela 1

Właściwości fizykochemiczne górnej warstwy (0-20 cm) gleb doświadczalnych

Gleba	C org.	SF I	SF II	SF III	T mmol (+) kg ⁻¹	pH	P ₂ O ₅	K ₂ O	Mg	Cd*	Pb*	Zn*
	%						mg kg ⁻¹					
Piaskowa	0,53	90	8	2	6,8	5,6	135	34	33	1,91	338	691
Lessowa	0,78	27	63	10	32,4	5,4	144	96	77	8,46	1083	3455

SF I-frakcja 2,0-0,05 mm, SF II-frakcja 0,05-0,002 mm, SF III -frakcja <0,002 mm.

* Zawartości Cd, Pb i Zn odnoszą się do obiektu zanieczyszczonego metalami (MC).

Wierzbę posadzono w kwietniu 2008 roku w ilości 9 szt./poletko, a po 3 miesiącach dokonano przerywki do 5 szt/poletko. Zbiór prowadzono jesienią (listopad) w roku 2010, określając plon łodyg i korzeni. Kukurydzę wysiano w maju 2011 i 2012 roku, pozostawiając po przerywce po 8 roślin na każdym poletku. Zbierano w obu latach w fazie dojrzałości woskowej w podziale na łodygi wraz z liśćmi, osadki, ziarno oraz korzenie.

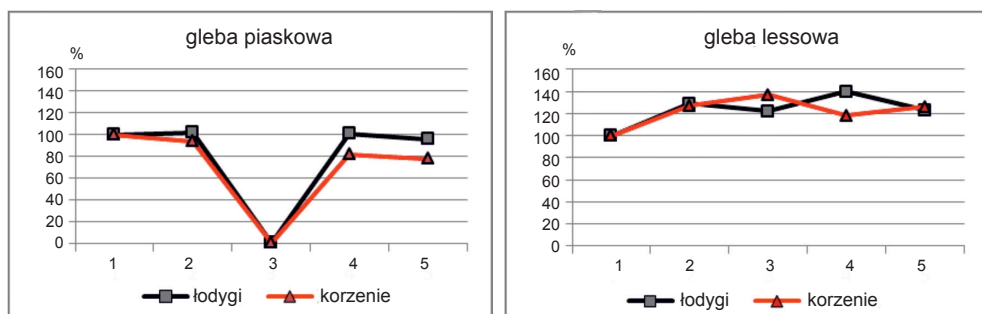
Zawartość Cd, Pb i Zn w glebie oznaczano metodą spektrometrii absorpcji atomowej z atomizacją w płomieniu (FAAS) po ekstrakcji w wodzie królewskiej, a w materiale roślinnym po mineralizacji w piecu muflowym w temperaturze 500° i roztworzeniu w 20% kwasie azotowym.

Wyniki

1. Wzrost roślin

1.1. Wierzba

Reakcja wierzby na metale ciężkie zależała od rodzaju gleby. Rośliny rosnące na zanieczyszczonej glebie piaskowej reagowały drastyczną obniżką plonu. Już w początkowym okresie wegetacji niektóre rośliny zginęły, a pozostałe charakteryzowały się ograniczonym wzrostem. Po 2 latach uprawy wierzby na glebie piaskowej uzyskano skrajnie niski plon łodyg i korzeni, podczas gdy na lessie wierzba plonowała porównywalnie z obiektem kontrolnym (rys. 1).



łodygi	b	b	a	b	b	łodygi	a	a	a	a	a
korzenie	b	b	a	b	b	korzenie	a	a	a	a	a

Te same litery w wierszach oznaczają brak różnic między obiektami wg testu Tukeya ($P < 0.05$).

Obiekty: 1 - Kontrola; 2 - T1; 3 - MC; 4- MC+ T1; 5- MC + T2

Rys. 1. Plon względny łodyg i korzeni wierzby

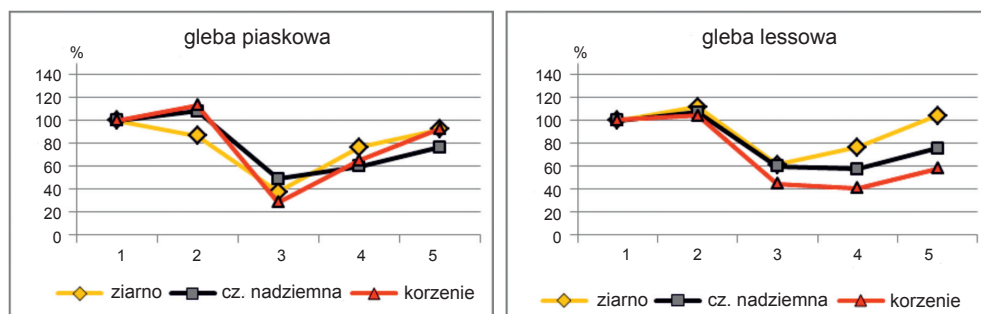
Dodatek torfu do zanieczyszczonej metalami gleby piaskowej spowodował znaczącą zwiększając plonu łodyg i korzeni w stosunku do obiektu bez torfu (MC). Uzyskany plon był porównywalny z uzyskanym na kontroli, przy czym podwójna dawka torfu nie wpływała na dalszy wzrost plonów w stosunku do dawki pojedynczej (rys. 1). W przypadku gleby lessowej dodanie torfu, niezależnie od wysokości jego dawki, nie spowodowało istotnej zwiększając plonu w stosunku do obiektu kontrolnego.

1.2. Kukurydza

Obniżka plonu kukurydzy wynikająca z nadmiaru metali ciężkich w podłożu była większa na glebie piaskowej, niż lessowej (rys. 2).

Dotyczyło to zwłaszcza plonu korzeni i ziarna, a w mniejszym stopniu łodyg wraz z liśćmi i osadkami określonych jako część nadziemna. Plon korzeni kukurydzy na glebie piaskowej był niższy w porównaniu z kontrolą o około 70%, podczas gdy na glebie lessowej tylko o około 55%, a plon ziarna odpowiednio o 60% i 35%.

Zastosowanie torfu jako materiału remediacyjnego spowodowało wzrost biomasy roślin w stopniu zależnym od gleby, dawki torfu oraz części rośliny. Generalnie dużo większy efekt remediacyjnego działania obu dawek torfu obserwowano na glebie piaskowej, niż na lessowej (rys. 2). Na glebie piaskowej plon biomasy, zwłaszcza korzeni i ziarna, wzrósł w wyniku zastosowania torfu do poziomu, jaki uzyskano na obiekcie bez zanieczyszczeń. Na glebie lessowej efekt działania torfu stwierdzono jedynie w przypadku ziarna i to po zastosowaniu podwójnej dawki. Plon korzeni i biomasy części nadziemnej nie zmienił się istotnie.



ziarno	b	b	a	b	b	ziarno	b	b	a	ba	b
cz. nadz.	b	b	a	b	b	cz. nadz.	b	b	a	a	ba
korzenie	b	b	a	b	c	korzenie	b	b	a	a	a

Te same litery w wierszach oznaczają brak różnic między obiektami wg testu Tukeya ($P < 0.05$).

Obiekty: 1 - Kontrola; 2 -T1; 3 - MC; 4- MC+ T1; 5- MC + T2

Rys. 2. Plon względny kukurydzy (średnia z 2 lat)

2. Zawartość metali w roślinach

2.1. Wierzba

Tabela 2

Zawartość Cd, Pb i Zn w dojrzałych do zbioru roślinach wierzby w II roku uprawy

Część rośliny; Obiekt	Zawartość metali (mg kg ⁻¹)					
	Cd		Pb		Zn	
	gleba piaskowa	gleba lessowa	gleba piaskowa	gleba lessowa	gleba piaskowa	gleba lessowa
Liście						
K	0,53 a	1,68 a	0,76 a	0,68 a	414 a	886 a
T1	0,70 a	1,49 a	0,76 a	0,72 a	541 b	615 a
MC	-	4,08 c	-	0,72 a	-	341 a
MC+T1	0,71 a	3,8 bc	0,76 a	0,6 a	387 a	363 a
MC+T2	1,62 b	3,15 b	0,76 a	0,6 a	805 c	522 a
Łodygi						
K	0,56 a	0,84 a	0,17 a	0,29 a	244 a	254 a
T1	0,49 a	0,60 a	0,37 ab	0,29 a	225 a	212 a
MC	6,92 c	3,40 d	14,2 d	0,68 b	1072 b	179 a
MC+T1	0,77 ab	3,10 c	0,48 b	0,60 b	254 a	189 a
MC+T2	1,11 b	2,85 b	0,99 c	0,80 b	274 a	250 a
Korzenie						
K	0,50 a	0,78 a	3,40 a	4,92 a	225 a	234 b
T1	0,43 a	0,66 a	3,01 a	4,33 a	221 a	191 a
MC	12,0 c	3,73 d	126,0 d	32,2 c	1570 b	292 c
MC+T1	1,14 ab	3,13 c	20,2 c	22,3 b	284 a	264 bc
MC+T2	1,33 b	2,67 b	16,9 b	22,9 b	289 a	288 c

Te same litery w kolumnach oznaczają brak różnic między obiektami wg testu Tukeya ($P < 0.05$).

Obiekty: 1 - Kontrola; 2 -T1; 3 - MC; 4- MC+ T1; 5- MC + T2

Po 2 latach uprawy wierzby na zanieczyszczonej metalami glebie piaskowej stwierdzono od kilkunastu do kilkudziesięciu razy większą koncentrację Cd, Pb i Zn w łodygach i korzeniach w porównaniu z wierzbą uprawianą w warunkach kontrolnych. Zawartość tych metali w korzeniach była kilkukrotnie wyższa niż w łodygach (tab. 2).

Na glebie lessowej zawartość metali w korzeniach i łodygach była dużo niższa w porównaniu z glebą piaskową. Stwierdzono najwyżej kilkukrotne przekroczenia poziomu kontrolnego, głównie w korzeniach. Dodatek torfu do gleby piaskowej spowodował znaczne obniżenie zawartości metali, głównie w łodygach, ale i w korzeniach, przy czym koncentracja Zn i Cd obniżyła się do poziomu bliskiego zawartościom stwierdzonym na kontroli. Dodatek torfu do gleby lessowej w dużo mniejszym stopniu wpływał na zmianę koncentracji metali w roślinach, niż to obserwowano na glebie piaskowej.

2.2. Kukurydza

Tabela 3

Zawartość Cd, Pb i Zn w różnych częściach kukurydzy- średnia z 2 lat

Część rośliny; Obiekt	Zawartość metali (mg kg ⁻¹)					
	Cd		Pb		Zn	
	gleba piaskowa	gleba lessowa	gleba piaskowa	gleba lessowa	gleba piaskowa	gleba lessowa
Ziarno						
K	0,05 a	0,05 a	0,28 a	0,34 a	38,4 a	29,7 a
T1	0,05 a	0,05 a	0,34 a	0,34 a	33,2 a	30,4 a
MC	0,05 a	0,06 a	0,34 a	0,34 a	46,1 a	41,5 a
MC+T1	0,05 a	0,05 a	0,34 a	0,34 a	42,2 a	37,4 a
MC+T2	0,05 a	0,04 a	0,34 a	0,34 a	40,5 a	41,3 a
Osadki						
K	0,04 a	0,05 a	0,68 a	0,30 a	147 a	102 a
T1	0,06 a	0,06 a	-	0,37 a	133 a	121 a
MC	0,11 b	0,34 b	1,20 a	0,54 a	253 c	181 b
MC+T1	0,07 ab	0,16 ab	0,88 a	0,47 a	192 b	175 b
MC+T2	0,07 ab	0,12 a	0,71 a	0,71 a	198 b	190 b
Łodygi						
K	0,16 a	0,09 a	3,17 a	1,92 a	436 a	181 a
T1	0,10 a	0,12 a	3,26 a	1,44 a	299 a	170 a
MC	0,43 b	1,52 b	10,9 b	8,15 b	556 b	504 b
MC+T1	0,46 b	0,99 ab	12,4 b	8,86 b	712 c	534 b
MC+T2	0,52 b	0,84 ab	11,4 b	6,52 b	703 c	642 b
Korzenie						
K	0,62 a	0,39 a	15,6 a	12,4 a	518 a	273 a
T1	0,34 a	0,48 a	14,9 a	14,3 a	434 a	276 a
MC	4,01 b	10,2 c	203 b	140 b	1700 c	1958 b
MC+T1	2,31 ab	5,80 b	89,1 ab	104 b	1083 b	1698 b
MC+T2	2,25 ab	4,55 b	117 ab	95,4 b	969 b	1645 b

Te same litery w kolumnach oznaczają brak różnic między obiektami wg testu Tukeya ($P < 0.05$)

Obiekty: 1 - Kontrola; 2 -T1; 3 - MC; 4- MC+ T1; 5- MC + T2

W kukurydzy rosnącej na zanieczyszczonej glebie zarówno piaskowej, jak i lessowej zawartość wszystkich 3 metali w tkankach wzrosła, w największym stopniu w korzeniach, następnie w łodygach i osadkach, podczas gdy w ziarnie zawartość ta pozostała na niezmiennym poziomie (tab. 3).

Zastosowanie torfu na glebie piaskowej, niezależnie od jego dawki, obniżyło zawartość Cd w korzeniach i osadkach, choć nie udowodniono tego statystycznie. Na glebie lessowej obie dawki torfu istotnie zmniejszały zawartość Cd w korzeniach, a podwójna dawka torfu (T2) obniżała tę zawartość również w osadkach. Ponadto zaobserwowano nieudowodniony statystycznie wpływ dodatku torfu do gleby piaskowej na obniżenie zawartości Pb, ale tylko w korzeniach, natomiast na glebie lessowej nie stwierdzono wpływu remediacji gleby torfem na obniżenie zawartości Pb w poszczególnych organach kukurydzy. Na glebie piaskowej torf istotnie obniżał zawartość Zn w korzeniach i osadkach, przy czym dawka T2 nie była skuteczniejsza niż T1. Jednocześnie nastąpił wzrost zawartości Zn w łodygach. Na glebie lessowej natomiast rośliny nie zareagowały obniżeniem zawartości Zn w tkankach wskutek zastosowanego torfu.

3. Akumulacja i dystrybucja metali w roślinach

W celu oceny możliwości pobierania poszczególnych metali przez rośliny z 2 różnych gleb oraz zdolności ich gromadzenia i dystrybucji w roślinach, wyliczono dwa parametry: współczynnik bioakumulacji (BF) oraz współczynnik translokacji (TF), które wyrażają się następującymi wzorami:

$$BF = \frac{\text{zawartość metalu w roślinie } [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]}{\text{zawartość metalu w glebie } [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]}$$

$$TF = \frac{\text{zawartość metalu w części rośliny } [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]}{\text{zawartość metalu w korzeniach } [\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}]} * 100$$

3.1. Wierzba

Wyginiecie wierzby na glebie piaskowej zanieczyszczonej metalami było efektem zbyt dużej ich koncentracji w tkankach roślinnych. Na podstawie współczynnika BF stwierdzono, że rośliny pobierały i gromadziły metale w tkankach znacznie łatwiej z gleby piaskowej niż z lessowej (tab. 4). Wszystkie wartości BF były nawet kilkakrotnie wyższe dla gleby piaskowej w porównaniu z lessową. Na obu glebach metale były akumulowane głównie w korzeniach w kolejności: Cd>Zn>Pb.

Tabela 4

Współczynniki bioakumulacji metali (BF) w łodygach i korzeniach wierzby

Część rośliny; Obiekt	Cd				Pb				Zn			
	gleba piaszkowa		gleba lessowa		gleba piaszkowa		gleba lessowa		gleba piaszkowa		gleba lessowa	
	BF	%*	BF	%	BF	%*	BF	%	BF	%*	BF	%*
Łodygi												
MC	3,8	100	0,4	100	0,04	100	0,00	100	1,69	100	0,05	100
MC+T1	0,4	11	0,4	100	0,00	0	0,00	100	0,37	22	0,06	120
MC+T2	0,5	13	0,3	75	0,00	0	0,00	100	0,38	22	0,08	160
Korzenie												
MC	6,5	100	0,4	100	0,34	100	0,03	100	2,5	100	0,1	100
MC+T1	0,6	9	0,4	100	0,05	15	0,02	67	0,4	16	0,1	100
MC+T2	0,6	9	0,3	75	0,05	15	0,02	67	0,4	16	0,1	100

* BF w odniesieniu do obiektu skażonego metalami (MC), gdzie BF przyjęto za 100%

Obiekt: MC- Cd+Pb+Zn; MC+T1- Cd+Pb+Zn + pojedyncza dawka torfu; MC+T2- Cd+Pb+Zn + podwójna dawka torfu.

Wprowadzenie torfu do zanieczyszczonej gleby piaskowej wpłynęło na zmniejszenie wartości współczynników BF, co świadczy o ograniczeniu ich pobierania przez wierzbę na obiektach remediowanych (tab. 4). Torf wprowadzony do gleby piaskowej powodował zmniejszenie akumulacji wszystkich 3 metali w korzeniach i łodygach o około 80-90% w stosunku do obiektu zanieczyszczonego (MC), przy czym podwójna dawka torfu nie była bardziej efektywna w ograniczaniu pobierania metali przez wierzbę, niż dawka pojedyncza. Zastosowanie torfu na zanieczyszczonej glebie lessowej obniżyło wartości współczynników BF w bardzo niewielkim stopniu. Obserwowano zmniejszoną o 25% akumulację Cd w łodygach i korzeniach oraz około 30% mniejszą akumulację Pb w korzeniach. Nie stwierdzono natomiast zmniejszonej akumulacji Zn, a w łodygach wystąpiła nawet tendencja wzrostowa.

Na obiekcie zanieczyszczonym metalami na obu glebach obserwowano stosunkowo łatwe przemieszczanie się cynku z korzeni wierzby do części nadziemnej i bardzo małą ruchliwość ołowiu, przy czym współczynniki TF były niższe dla lessu, szczególnie w przypadku ołowiu (tab. 5). Na glebie lessowej jednak uwagę zwraca bardzo duży transfer kadmu w porównaniu z glebą piaskową.

Na obiektach remediowanych przy pomocy torfu oprócz zmniejszonej akumulacji metali w roślinach wierzby, stwierdzono również zmiany w ich rozmieszczeniu w roślinie. Na glebie z dodatkiem torfu, zwłaszcza podwójnej jego dawki, obserwowano większe przemieszczanie się metali z korzeni do łodyg i liści. Generalnie zmiany te były większe na glebie piaskowej niż na lessowej.

Tabela 5

Współczynniki translokacji metali (TF) z korzeni do części nadziemnych wierzby

Obiekt	Cd		Pb		Zn	
	gleba piaskowa	gleba lessowa	gleba piaskowa	gleba lessowa	gleba piaskowa	gleba lessowa
Liście						
MC	x	109	x	2,2	x	117
MC+T1	62,3	121	3,8	2,7	136	138
MC+T2	122	118	4,5	2,6	278	181
Łodygi						
MC	57,7	91,2	11,3	2,1	68,3	61,3
MC+T1	67,5	99,0	2,4	2,7	89,4	71,6
MC+T2	83,5	107	5,9	3,5	94,8	86,8

Obiekt: MC- Cd+Pb+Zn; MC+T1- Cd+Pb+Zn + pojedyncza dawka torfu; MC+T2- Cd+Pb+Zn + podwójna dawka torfu.

3.2. Kukurydza

Kukurydza, podobnie jak wierzba, akumulowała metale w większej ilości z gleby piaskowej niż z lessowej, co potwierdzają znacznie wyższe wartości BF dla gleby piaskowej (tab. 6). Na obu glebach metale z obiektu zanieczyszczonego (MC) były akumulowane według szeregu: $Zn > Cd > Pb$, przy czym dla korzeni współczynniki BF były kilkukrotnie wyższe w porównaniu z łodygami i kilkudziesięciokrotnie wyższe, niż w przypadku osadek i ziarna.

Dodatek torfu do skażonej metalami gleby piaskowej powodował ograniczenie akumulacji w korzeniach wszystkich 3 metali na podobnym poziomie, co wyrażało się redukcją współczynników BF o około 50-60% w stosunku do obiektu MC. Zmniejszenie pobierania metali z gleby piaskowej znalazło również odzwierciedlenie w zmniejszonych wartościach BF dla osadek: Pb (70%), Cd (50%) i Zn (40%). Natomiast ziarno i słoma charakteryzowały się mniejszymi zmianami współczynników bioakumulacji, które dotyczyły tylko Cd i Zn, a nie dotyczyły Pb. Stwierdzono również, że na glebie piaskowej wpływ podwójnej dawki torfu na ograniczenie akumulacji metali nie był większy niż dawki pojedynczej.

Na glebie lessowej w korzeniach kukurydzy, w wyniku zastosowania podwójnej dawki torfu (T2), zmniejszyła się akumulacja Cd o około 60%, oraz Pb i Zn odpowiednio o 27% i 20%. Dawka T2 efektywniej niż T1 zmniejszała akumulację Cd w korzeniach. Na T2 zmniejszył się również współczynnik bioakumulacji Cd dla osadek o 70%, słomy o 54% oraz ziarna o 41%. Natomiast BF Pb pozostał niezmienny, z wyjątkiem niewielkiej obniżki dla łodyg (około 20%). Ponadto zastosowanie podwójnej dawki torfu spowodowało wzrost bioakumulacji Zn w łodygach, a zmiany w osadkach i ziarnie były nieznaczne.

Tabela 6

Współczynniki bioakumulacji metali (BF) w częściach nadziemnych i korzeniach kukurydzy

Część rośliny; Obiekt	Cd				Pb				Zn			
	gleba piaskowa		gleba lessowa		gleba piaskowa		gleba lessowa		gleba piaskowa		gleba lessowa	
	BF	%*	BF	%*	BF	%*	BF	%*	BF	%*	BF	%*
Ziarno												
MC	0,04	100	0,009	100	0,001	100	0,000	100	0,10	100	0,01	100
MC+T1	0,03	78	0,007	76	0,001	100	0,000	100	0,07	70	0,01	100
MC+T2	0,03	78	0,005	59	0,001	100	0,000	100	0,07	70	0,01	100
Osadki												
MC	0,08	100	0,05	100	0,007	100	0,001	100	0,53	100	0,06	100
MC+T1	0,04	50	0,02	40	0,002	33	0,001	100	0,31	58	0,06	100
MC+T2	0,04	50	0,02	40	0,002	28	0,001	100	0,32	60	0,06	100
Łodygi												
MC	0,32	100	0,22	100	0,03	100	0,009	100	1,18	100	0,18	100
MC+T1	0,27	84	0,13	58	0,03	100	0,009	100	1,16	98	0,18	100
MC+T2	0,29	93	0,10	46	0,03	100	0,007	81	1,13	95	0,21	116
Korzenie												
MC	2,82	100	1,48	100	0,57	100	0,15	100	3,51	100	0,68	100
MC+T1	1,31	46	0,74	50	0,23	40	0,11	73	1,75	50	0,58	85
MC+T2	1,23	44	0,57	38	0,32	56	0,11	73	1,54	44	0,54	80

* BF w odniesieniu do obiektu skażonego metalami (MC), gdzie BF przyjęto za 100%

Obiekt: MC- Cd+Pb+Zn; MC+T1- Cd+Pb+Zn + pojedyncza dawka torfu; MC+T2- Cd+Pb+Zn + podwójna dawka torfu.

Dystrybucja metali pomiędzy organami kukurydzy rosnącej na obiekcie MC zależała od metalu i rodzaju gleby, o czym świadczą wartości TF (tab. 7).

Na obu glebach największy transfer metali z korzeni do części nadziemnych dotyczył Zn, jednakże na glebie piaskowej współczynniki TF były wyższe. Drugim w kolejności metalem pod względem łatwości przemieszczania się z korzeni do części nadziemnych był Cd, przy czym wyższe wartości TF stwierdzono dla gleby lessowej. Wyjątkiem było ziarno, które na lessie było lepiej chronione przed nadmiarem Cd, niż na glebie piaskowej. Transport Pb z korzeni do części nadziemnych kukurydzy był najmniejszy i na podobnym poziomie dla obu gleb.

Dodatek torfu do obu gleb wpłynął na zwiększenie wartości TF dla łodyg. Dotyczyło to zarówno Zn, jak i w podobnym stopniu Cd i Pb. Bardzo niewielkie zmiany TF stwierdzono dla ziarna i osadek. Generalnie większe zmiany w dystrybucji metali w kukurydzy, pod wpływem zastosowanego torfu, wystąpiły na glebie piaskowej, niż na lessowej. Porównując natomiast działanie dawek torfu, stwierdzono

tendencję do większego transportu Zn i Cd z korzeni do części nadziemnych kukurydzy na dawce podwójnej, niż pojedynczej.

Tabela 7

Współczynniki translokacji metali (TF) z korzeni do części nadziemnych kukurydzy

Obiekt	Cd		Pb		Zn	
	gleba piaszkowa	gleba lessowa	gleba piaszkowa	gleba lessowa	gleba piaszkowa	gleba lessowa
Łodygi						
MC	10,7	14,9	5,4	5,8	32,7	25,8
MC+T1	20,1	17,1	13,9	8,5	66,2	31,4
MC+T2	22,9	18,5	9,7	6,8	72,5	39,1
Osadki						
MC	2,6	3,3	1,2	0,4	14,9	9,2
MC+T1	3,0	2,8	1,0	0,5	17,8	10,3
MC+T2	2,9	2,6	0,6	0,7	20,4	11,6
Ziarno						
MC	1,2	0,6	0,2	0,2	2,7	2,1
MC+T1	2,2	0,9	0,4	0,3	3,9	2,2
MC+T2	2,2	0,9	0,3	0,4	4,2	2,5

Obiekt: MC- Cd+Pb+Zn; MC+T1- Cd+Pb+Zn + pojedyncza dawka torfu; MC+T2- Cd+Pb+Zn + podwójna dawka torfu.

Wnioski

- Wierzba uprawiana na bardzo lekkiej glebie piaskowej, zanieczyszczonej łącznie ołowiem i cynkiem w stopniu średnim (III°) oraz kadmem w stopniu słabym (II°), zareagowała na nadmiar metali w podłożu prawie całkowitą redukcją biomasy części nadziemnej i korzeni. Na tej samej glebie większą tolerancję na metale wykazała uprawiana po wierzbie kukurydza, której plon obniżył się w zależności od części rośliny o 60-70% w stosunku do obiektu bez zanieczyszczeń.
- Zanieczyszczenie gleby lessowej kadmem, ołowiem i cynkiem w stopniu średnim (III°) nie powodowało zahamowania przyrostów biomasy wierzby, natomiast kukurydza reagowała obniżką plonu, chociaż w mniejszym stopniu niż na glebie piaskowej, bo w granicach 35-55% w porównaniu z obiektem bez zanieczyszczeń.
- Rośliny obu gatunków pobierały i gromadziły metale w tkankach znacznie łatwiej z gleby piaskowej niż z lessowej, przy czym wierzba w kolejności Cd>Zn>Pb, a kukurydza według szeregu Zn>Cd>Pb.
- Niezależnie od rodzaju gleby kilkukrotnie większą akumulację metali stwierdzono w korzeniach roślin, niż w częściach nadziemnych, przy czym ich transfer z korzeni do części nadziemnych zachodził w większym stopniu u wierzby niż u kukurydzy.

- Dodatek torfu do zanieczyszczonej metalami gleby piaskowej powodował radykalny wzrost plonu korzeni i łodyg wierzby oraz w znacznie mniejszym stopniu wzrost plonów kukurydzy. Zastosowanie pojedynczej dawki torfu było równie efektywne, jak dawki podwójnej.
- Torf dodany do zanieczyszczonej gleby lessowej nie powodował zmian w poziomie plonowania wierzby, wpłynął natomiast na wzrost plonu ziarna kukurydzy, ale tylko po zastosowaniu podwójnej jego dawki.
- Zastosowanie torfu jako materiału remediacyjnego na obu glebach powodowało obniżenie poziomu akumulacji metali w roślinach. Jednocześnie obserwowano zmiany w ich dystrybucji pomiędzy korzeniami a częściami nadziemnymi roślin.

Literatura

1. Bissonnette L., St-Arnaud M., Labrecque M.: Phytoextraction of heavy metals by two Salicaceae clones in symbiosis with arbuscular mycorrhizal fungi during the second year of a field trial. *Plant Soil*, 2010, **332**: 55-67.
2. Brawn P.A., Gill S.A., Allen S.J.: Metal removal from wastewater using peat. *Water Res*, 2000, **34(16)**: 3907-3916.
3. Chen X-H., Gosset T., Thevenot D.R.: Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Res*, 1990, **24(12)**: 1463-1471.
4. Cheraghi M., Lorestani B., Khorasani N., Yousefi N., Karami M.: Findings on the phytoextraction and phytostabilization of soils contaminated with heavy metals, *Biological Trace Element Research*, 2011, **144(1-3)**: 1133-1141.
5. Cotter-Howells J.D., Caporn S.: Remediation of contaminated land by formation of heavy metal phosphates. *Appl Geochem*, 1996, **11**: 335-342.
6. Crist R.H., Martin J.R., Chonko J., Crist D.R.: Uptake of metals on peat moss: An ion-exchange process. *Environ Sci Technol*, 1996, **30(8)**: 2456-2461.
7. Fisher K.: Removal of heavy metals from soil components and soil by natural chelating agents. Part I: Displacement from clay minerals and peat by L-cysteine and L-penicillamine. *Water Air Soil Poll*, 2002, **137**: 267-286.
8. Gardea-Torresday J.L., Tang L., Salvador J.M.: Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances. *J Hazard Mat*, 1996, **48**: 191-206.
9. Ghaly R.A., Pyke J.B., Ghaly A.E., Ugursal V.I.: Remediation of Diesel-Oil-Contaminated Soil Using Peat. *Energ Source*, 1999, **21(9)**: 785-799.
10. Gondek K.: Zinc content in maize (*Zea mays* L.) and soils fertilized with sewage sludge and sewage sludge mixed with peat. *Pol J Environ Stud*, 2009, **18(3)**: 359-368.
11. Gosset T., Trancart J-L., Thevenot D.R.: Batch metal removal by peat. Kinetics and thermodynamics. *Water Res*, 1986, **20(1)**: 21-26.
12. Gupta B.S., Curran M., Hasan S., Ghosh T.K.: Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *J Environ Manage*, 2009, **90(2)**: 954-960.
13. Ho Y.S., Wase D.A.J., Forster C.F.: Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Water Res*, 1995, **29(5)**: 1327-1332.

14. Horacek J., Soukupova L., Puncochar M., Slezak J., Drahos J., Yoshida K., Tsutsumi A.: Purification of waste waters containing low concentrations of heavy metals. *J Hazard Mat*, 1994, **37**: 69-76.
15. Hu L., Diez-Rivas C., Hasan A.R., Solo-Gabriele H., Fieber L., Cai Y.: Transport and interaction of arsenic, chromium, and copper associated with CCA-treated wood in columns of sand and sand amended with peat. *Chemosphere*, 2010, **78(8)**: 989-995.
16. Jensen J.K., Holm P.E., Nejrup J., Larsen M.B., Borggaard O.K.: The potential of willow for remediation of heavy metal polluted calcareous urban soil. *Environ Poll*, 2009, **157**: 931-937.
17. Kabała C., Karczewska A., Kozak M.: Przydatność roślin energetycznych do rekultywacji i zagospodarowania gleb zdegradowanych, *Zesz Nauk UP Wroc, Rol*, 2010, **576**: 97-118.
18. Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H., Witek T.: Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. *Ramowe wytyczne dla rolnictwa*, Wyd. IUNG, Puławy, 1993, **P(53)**: 1-20.
19. Kiikkila O., Pennanen T., Perkiomaki J., Derome J., Fritze H.: Organic material as a copper immobilising agent: a microcosm study on remediation. *Basic Appl Ecol*, 2002, **3**: 245-253.
20. Keller C., Hammer D., Kayser A., Richner W., Brodbeck M., Sennhauser M.: Root development and heavy metal phytoextraction efficiency: comparison of different plant species in the field. *Plant and Soil*, 2003, **249**: 67-81.
21. Korzeniowska J., Stanisławska-Głubiak E., Igras J.: Applicability of energy crops for metal phytostabilization of soils moderately contaminated with copper, nickel and zinc. *J Food Agric Environ*, 20011, **9(3-4)**: 693-697.
22. Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice Ch.: Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal fly ash and peat. *Environ Pollut*, 2007, **145**: 365-373.
23. Lai H.Y., Lee D.Y., Chung R.S., Chen Z.S.: Large area phytoremediation experiment to study the uptake of metals by twelve plant species growing in the contaminated site of central Taiwan. In: *Biogeochemistry of trace elements: environmental protection, remediation and human health*. Tsinghua University Press, Beijing 2007, China: 188-189.
24. Lee S-J., Lee M-E., Chung J.W., Park J.H., Huh K.Y., Jun G-I.: Immobilization of lead from Pb-contaminated soil amended with peat moss. *Journal of Chemistry*, 2013, 1-6. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/509520>.
25. Ma Q.Y., Logan T.J., Traina S.J.: Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rock. *Environ Sci Technol*, 1995, **29**: 1118-1126.
26. Meers E., Vandecasteele B., Ruttens A., Vangronsveld J., Tack F.M.G.: Potential of five willow species (*Salix* Spp.) for phytoextraction of heavy metals. *Environ. Exp. Bot.*, 2007, **60**: 57-68.
27. Młeczek M., Rutkowski P., Rissman I., Kaczmarek Z., Golinski P., Szentner K., Strażyńska K., Stachowiak A.: Biomass productivity and phytoremediation potential of *Salix alba* and *Salix viminalis*. *Biom. Bioener.*, 2010, **34**: 1410-1418.
28. Nwachukwu O.I., Pulford I.D.: Comparative effectiveness of selected adsorbant materials as potential amendments for the remediation of lead-, copper- and zinc-contaminated soil. *Soil Use Manage*, 2008, **24**: 199-207.
29. Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 9 września 2002 roku. *Dz.U.02.165.1359*.
30. Sell J., Kayser A., Schulin R., Brunner I.: Contribution of ectomycorrhizal fungi to cadmium uptake of poplars and willows from a heavily polluted soil. *Plant Soil*, 2005, **277**: 245-253.

31. Sękara A., Poniedziałek M., Ciura J., Jedraszczyk E.: Cadmium and lead accumulation and distribution in the organs of nine crops: Implications for phytoremediation. *Pol J Environ Stud*, 2005, **14**(4): 509-516.
 32. Sharma D.C., Forster C.F.: Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. *Water Res*, 1993, **27**(7): 1201-1208.
 33. Waterlot Ch., Pruvot Ch., Ciesielski H., Douay F.: Effects of a phosphorus amendment and the pH of water used for watering on the mobility and phytoavailability of Cd, Pb and Zn in highly contaminated kitchen garden soils. *Ecol Eng*, 2011, **37**: 1081-1093.
 34. Wróbel S., Nowak-Winiarska K.: Interaction of liming and earthworm humus in detoxification of soil contaminated with excess copper. *Pol J Environ Stud*, 2011, **20**: 1611-1616.
-

Adres do korespondencji:

*dr hab. Ewa Stanisławska-Głubiak, prof. nadzw.
Zakład Herbologii i Technik Uprawy Roli
IUNG-PIB*

*ul. Orzechowa 61
50-540 Wrocław*

tel. (71) 36 38 707 w. 114

e-mail: e.glubiak@iung.wroclaw.pl

Edyta Klusakiewicz¹, Tomasz Kalicki¹, Sławomir Chwałek¹,
Radosław Czerniak¹, Jan Horák², László Domboroczki³

¹*Jan Kochanowski University in Kielce (Poland)*

²*Czech University Life Sciences in Prague (Czech Republic)*

³*István Dobó Castle Museum in Eger (Hungary)*

GEOCHEMISTRY OF ZAGYVA'S FLOODPLAIN DEPOSITS NEAR APC (NORTHERN HUNGARY) – THE PRELIMINARY RESULTS*

Key words: floodplain deposits, multicultural site, arsenic, chromium, copper, nickel, lead, zinc

Introduction

The natural element cycle in environment is often disturbed by human activity. The first geochemical changes had occurred with the appearance of settled people in Neolithic Age who started farming cultures. However, this primitive cultivation and animals raising had local character, so an introduction of heavy metals to soils, water and air was limited to concrete areas. What is most important, changes which occurred in Neolithic Age was convertible. Irreversible and sometimes global disturbances was started by Industrial Revolution in 18th century. Therefore the part of elements have been running in natural cycle (for example Zn, As, Pb) or its migration accelerated (22). It is worth remembering that part of these elements represent of harmful element group called by P e r e l m a n (14) as excessive elements (depending on the geochemical landscape). An increased content of these substances is often dangerous for biosphere because its toxicity.

In this paper analyzed a degree of contamination five heavy metals: chromium, copper, nickel, lead and zinc, and also one semi-metal, arsenic.

High accumulation of arsenic, mainly in surface layers of soil and deposits, indicates the anthropogenic origin. Metalloid As⁰ and organic form of arsenic are harmless, in contrast to inorganic form of arsenic, especially As³⁺. In soils with the high content of clayey fraction and organic soils noted the biggest contaminations of arsenic. Anthropogenic arsenic comes from metallurgy, chemical, cosmetic, pharmaceutical industry and tannery (7).

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

Chromium occurs the most in Cr^{3+} form which is necessary for human health, and inaccessible for plants. Cr^{6+} and its compounds show a strong toxicity; that form is the most available for flora, unfortunately. The most important of anthropogenic sources of chromium contamination are tanneries and electroplating plants (10; 12).

The biggest role in copper fixation in soils fulfill the organic matter, clayey fraction and iron and manganese hydroxides. It is one of most important element for plants growth, animals and human health, but significantly exceedances of this heavy metals caused lot of disturbances. Apart from the industry emission, significant sources of copper are mineral and organic fertilization, using crop protection chemicals and municipal wastes (7).

The predominant form of nickel occurrence is binding to the organic matter and clay minerals, but mobile chelats and easily soluble form are also common. The important role of nickel concentration plays the mother-rock, pedogenesis and also anthropogenic influence. Except some functions nickel is useless for plant (11), and its increased content is harmful. Nickel has a wide application in industry, mainly in metallurgy, galvanization and in anticorrosive coatings production (7).

Lead is small active heavy metals in soils, therefore its content is connected especially with composition of parent rock. Unless cases of plant hiperaccumulators of lead are known, then so much this heavy metal is always toxic for animals and human. It is used for example in batteries, dyes and ceramics production and production of alloys. Significant quantity of lead derived from combustion of liquid fuel with lead additive (7).

In opposite to lead, zinc is active element in soils, and occur in exchangeable forms and in compounds with organic matter, too. It is necessary heavy metal for all living organisms. The main anthropogenic sources of zinc are metallurgy, chemical industry, pigments and paints production and municipal wastewater. Another important factor caused the pollution with Zn is agriculture (7; 8).

Research area

Hungary with 93036 km² of area is typical lowland country. Terrains below 200 m a. s. l. occupy 68% of whole country. Sites above 400 m a. s. l., recognize as mountains practically, are only 2% of Hungarian territory (5).

The research area is situated on north Hungary, on the border between two, big regional units – Great Hungarian Plain and Northern Highlands (11). Apc city and its surroundings belong to the Zagyva's catchment. Zagyva (with 179 km length) created from several smaller rivers. Its source is located in northern part of Cserhát Mountains on 600 m a. s. l. It flows into Tisza near Szolnok (13).

Research area, according *M i d z i o* (11) called Palócföld, lies between Cserhát Mountains (with Karancs 729 m a. s. l.) from north-west and Mátra Mountains (with Kékes 1015 m a. s. l.). Both of mountain ranges is part of Carpatians Mountain there had place a Tertiary volcanic processes (in Miocene Age). Cserhát Mountains has

hilly character with single, higher heights. They are fragmented by numerous valleys. Cserhát Mountains are built mainly from a Tertiary sands and silts, and also volcanic stones, especially from andesite. Mátra Mountains as the highest mountain range of Hungary, is built from young volcanic stones, such as andesite, rhyolite, andesite's conglomerates, tuffs and its agglomerates (9; 13).

In connection with frequent flooding of Tisza river and its river tributaries, in large areas of Hungary silts and sands was accumulated. From these deposits developed so-called young alluvial soils, characterized by small content of humus (13).

Research area is characterized by very flat relief, with wide floodplain of Zagyva river. A quite small remnants of terrace lie several meters above floodplain's surface. An Holocene backswamps has been created in shallow depressions.

The research area is located within rural areas, on the border of two county (*Megye*): Nógrád and Heves. Zagyva's catchment have typical agricultural character that is connected with fertile and high quality soils, according map of Hungarian Institute of Surveying and Mapping (3) mainly alluvial soils, chernozems and forest brown soils. Forests dominate mainly on areas of Matrá and Cserhát Mountains. Near investigated multicultural site runs national road n° 21 (hun. *21-es főút*), about 67 km of length and relation of Hatvan-Salgótarján. The nearest single-track and not electrified railway (n° 81 Hatvan-Somoskőújfalu) extends across Zagyvaszántó. An industry of Zagyva's catchment is relatively weak-developed. A bigger cities (Hatvan, Jászberény, Szolnok) are located in the lower section of mentioned river (23; 25).



Fig. 1. Research area

Source: (26)

As it is shown in Table 1, the content of heavy metals depends on soils types and soil texture, on examples of Hungarian soils (1). Lithosols are the richest in As. A high content of Cr, Cu and Zn accumulates in meadow soils and alluvial and sedimentary soils. The high accumulation of Pb is typical for salt-affected soils, lithosols, alluvial and sedimentary soils and meadow soils. The poorest in selected heavy metals soils type is skeletal soils. Deposits derived from clay have usually significant higher amount of heavy metals than soils from sand and loam.

Table 1

Average of elements content of Hungarian soils

Soil types/ soil texture	As (mg·kg ⁻¹)	Cr (mg·kg ⁻¹)	Cu (mg·kg ⁻¹)	Pb (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)
Skeletal soils	4	8	13	11	27
Lithosols	8	19	17	24	49
Brown forest soils	6	19	17	17	43
Chernozem soils	6	21	21	16	51
Salt-affected soils	5	20	20	26	54
Meadow soils	7	23	24	23	62
Bog soils	6	15	19	15	32
Alluvial and sedimentary soils	5	21	25	23	69
Sandy soils	3	6	10	9	19
Loamy soils	7	17	18	16	44
Clayey soils	6	26	26	26	71

Source: (1)

As it is shown in Geochemical Atlas of Europe, edited by Forum of European Geological Surveys (FOREGS) (17), floodplain deposits are commonly rich in trace elements, especially in Cu and Zn. Additionally, near Apc region a local geochemical anomaly of copper occurs, with value 97 mg·kg⁻¹. These deposits are quite poor in Ni (22-33 mg·kg⁻¹) and Pb (28-35 mg·kg⁻¹). Other values are presented in Table 2, below.

Table 2

The range of values for investigated trace elements according FOREGS

Element	The range of values (in mg·kg ⁻¹)
As	13-17
Cr	59-88
Cu	35-65
Ni	22-33
Pb	28-35
Zn	100-130

Source: (17)

Materials and methods

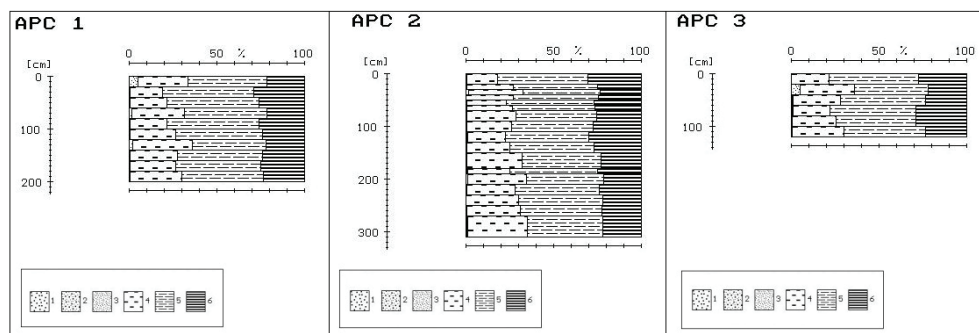
The main geoarchaeological research in Hungarian territory were carried on floodplain area where as a results of earlier work identified artifacts of Neolithic, Bronze and Roman cultures. From this place made three drilling on variable depth by use hand-auger Eijkelkamp. The picked profiles marked in turn: Apc 1 (N 47°48',093; E 19°40',178) from 200 cm depth, Apc 2 (N 47°48',062; E 19°40',147) from 310 cm depth and Apc 3 (N 47°48',115; E 19°40',196) from 120 cm depth. In case of Apc 1 the collecting of samples was limited by groundwater level by which materials situated below 200 cm was outwashed with a water intensively. Samples was taken usually on each 20 cm. The total number of cores is 33, it means 10, 17 and 6 from Apc 1, Apc 2 and Apc 3, respectively. Each samples were cleaned and described by organoleptic method. The material in 100-250 g per samples was picked up to folic bag and additive protected in black bags. After transport, samples were stored in laboratory room and air-dried. Because of the advantage of clayey fraction, dry samples became very compact and hard, therefore they had to be crushed to receive loose material. Such prepared samples were used to further analysis. The grain size analysis had made on laser particle size analyzer Mastersizer 3000. The basic analysis were performed by use: potentiometric method for determination of pH value, Scheibler's method for determination of carbonates content and Tiurin's method for determination of organic carbon content. The determination of 20 elements and percentage of Light Elements group (LE) had realized on mobile XRF spectrometer BAS® Delta type.

Results and discussion

During drilling in Apc 1 on 120-140 cm of depth (sample n° 7) discovered the level of paleosol which distinguished from overlying levels by a little darker colour. The dominant colour of almost all samples was dark grey. Light yellow tinge was characteristic for parent rock layers which emerged out in Apc 2 on 270-310 cm of depth and in Apc 3 even from 80 cm below ground level.

Grain size analysis shown an advantage of clay fraction in case of all samples. A quite high share of silt was noted (from above 20% to over 40%). Content of sand is usually very small, no more than 10%. During field works has noted very individual cases of small pebbles on variable depth.

Figure below (Fig.2) have been generated by GRANULOM Programme, after the introduction of input data from laser analysis. As shown, the whole profiles are built from weakly sorted clayey deposits with admixture of silt. That material had been accumulated by floods of Zagyva river. Mean diameter of this samples oscillate between $6,58 \Phi$ (0,01 mm) and $7,56 \Phi$ (0,052 mm).



An explanation for Fig. 2: Fraction: 1 – coarse sand, 2 – medium sand, 3 – fine sand, 4 – silt, 5 – coarse clay, 6 – fine clay

Fig. 2. The results of grain size analysis for Apc profiles

The reaction of tested samples are weakly basic or basic. They have high or very high of carbonates content, often more than 15-20%, and even 44,02% in one sample of Apc 3. The content of organic carbon is low, and some samples values of that parameter do not reach 0,5%. All data connected with basic geochemical characteristics are summarized below, in Tab. 3.

On the same table (Tab. 3) put together the elementary statistic parameters for As, investigated heavy metals and also three macroelements (K, P and Fe). The visible notation (*) next to some values shows exceedances of acceptable level of some elements concentration, established by Hungarian standard (6).

Table 3

The geochemical data for Apc profiles

Profile	Parameter	Minimum	Mean	Maximum	Standard deviation	Median
Apc 1	pH in H ₂ O	7,31	7,45	7,52	0,06	7,45
	pH in KCl	6,58	6,93	7,12	0,20	6,99
	%CaCO ₃	1,35	11,33	25,40	8,32	7,62
	%C-c _{org}	0,78	0,99	1,38	0,18	0,96
	K (%)	1,37	1,47	1,69	0,10	1,45
	Fe (%)	3,57	4,03	4,62	0,32	4,00
	P (mg·kg ⁻¹)	318,00	521,14	762,33	163,89	471,21
	As (mg·kg ⁻¹)	9,50	12,35	14,33	1,87	13,17
	Cr (mg·kg ⁻¹)	64,00	79,50*	92,00*	8,78	80,00*
	Cu (mg·kg ⁻¹)	28,67	36,86	45,00	4,28	36,67
	Ni (mg·kg ⁻¹)	33,25	40,44*	43,67*	3,41	41,67
	Pb (mg·kg ⁻¹)	16,00	19,66	21,33	1,51	20,00
	Zn (mg·kg ⁻¹)	83,67	99,46	120,00	10,28	98,50
Apc 2	pH in H ₂ O	7,41	7,63	7,95	0,13	7,59
	pH in KCl	6,76	7,06	7,38	0,18	7,03
	%CaCO ₃	1,03	7,98	22,39	6,78	5,98
	%C-c _{org}	0,16	1,05	1,66	0,45	1,20
	K (%)	1,23	1,44	1,82	0,13	1,43
	Fe (%)	3,02	3,89	4,61	0,49	3,98
	P (mg·kg ⁻¹)	128,00	352,52	793,33	160,41	323,00
	As (mg·kg ⁻¹)	8,25	11,85	16,50*	2,14	11,33
	Cr (mg·kg ⁻¹)	<5,00	70,49	111,00*	27,97	76,00*
	Cu (mg·kg ⁻¹)	23,50	37,82	44,00	4,81	39,67
	Ni (mg·kg ⁻¹)	28,25	39,33	49,00*	6,26	40,40*
	Pb (mg·kg ⁻¹)	15,33	19,20	23,33	2,69	19,75
	Zn (mg·kg ⁻¹)	57,25	95,88	115,67	15,02	97,60
Apc 3	pH in H ₂ O	7,36	7,68	7,87	0,20	7,74
	pH in KCl	7,03	7,48	7,77	0,27	7,53
	%CaCO ₃	7,18	21,95	44,02	16,52	18,59
	%C-c _{org}	0,00	0,83	1,83	0,73	0,77
	K (%)	1,04	1,29	1,53	0,23	1,28
	Fe (%)	2,47	2,86	3,34	0,36	2,87
	P (mg·kg ⁻¹)	577,67	1194,49	1994,67	570,25	1024,00
	As (mg·kg ⁻¹)	9,33	10,46	11,75	1,05	10,50
	Cr (mg·kg ⁻¹)	<5,00	39,33	90,00*	41,06	35,50
	Cu (mg·kg ⁻¹)	21,67	29,33	39,25	7,97	28,04
	Ni (mg·kg ⁻¹)	16,67	25,92	33,75	6,09	26,00
	Pb (mg·kg ⁻¹)	11,33	16,79	24,00	4,68	16,58
	Zn (mg·kg ⁻¹)	56,67	73,65	89,75	13,49	74,17

* the exceedance of threshold limit value of selected heavy metals in Hungarian soils (7)

For each element the limit of detection (LOD) was established according technical parameters of used spectrometer (24). LOD's values is shown in Table 4.

Table 4

Limit of detection for investigated elements

Element	LOD's value
K	0,0035%
Fe	0,001%
P	50 mg·kg ⁻¹
As	2 mg·kg ⁻¹
Cr	3 mg·kg ⁻¹
Cu	5 mg·kg ⁻¹
Ni	5 mg·kg ⁻¹
Pb	3 mg·kg ⁻¹
Zn	3 mg·kg ⁻¹

Source: (24)

The graphs for macroelements are shown in Fig. 3, and for heavy metals in Fig. 4-6.

The concentration of potassium is always higher than 1%, and its distribution in profiles is not very varied. The characteristic peaks are visible on level of paleosol in Apc 1 (1,69%) and in Apc 2 on 20-30 cm of depth (1,82%). Potassium content in Apc 3 is significant lower in deeper layers of deposits than in topsoil and shallower layers of subsoils.

The content of iron is between 2,47% (Apc 3_4) and 4,62% (Apc 1_7). Such as in case of previous element, for Apc 1 core the highest concentration recorded on paleosol's level. In Apc 2 a bigger accumulation of Fe observed in shallower layers of subsoil, and second decrease of content on 230-250 cm of depth. Another situation is in Apc 3 where the higher accumulation of iron occurs.

The distribution of phosphorus concentration in profiles shows a significant variation. In Apc 1 a big accumulation of this element is visible in deeper layers of deposits, it means below 120 cm. In second profile sample Apc 2_1 apparently stands out with content almost 800 mg·kg⁻¹. The course of graph for that profile is characterized by frequent fluctuations. In Apc 3 the highest concentration of P noted in 20-40 cm below ground level (1994,67 mg·kg⁻¹) and 40-60 cm below ground level (1786,33 mg·kg⁻¹).

An average content of arsenic, established individually for each profiles, are similar to each other (Tab. 3). These values are sometimes less than 10 mg·kg⁻¹. Only in Apc 2 in samples n° 5 (50-60 cm of depth) and n° 6 (60-70 cm of depth), are recorded not large exceedances of acceptable value of As in Hungarian soils, set on 15 mg·kg⁻¹ (6). Exceedances are 2% (0,33 mg·kg⁻¹) and 10% (1,5 mg·kg⁻¹) for sample n° 5 and n° 6, respectively. In another cases standard is kept at an appropriate level. These re-

sults usually is in range of As concentrations for Apc region according FOREGS (17). In Apc 1 (Fig.4) the highest content of As observed on 40-60 cm depth (sample n° 3). The distribution of values of this metalloid is characterized by low fluctuations from topsoil to 120 cm of depth. Below that level marked a big decrease of arsenic content. As previously mentioned, the highest peak in distribution of values for Apc 2 (Fig.5) distinguishes significant amongst other cases. The second part of graph, i.e. 90-270 cm, is characterized by decidedly smaller values than first part (0-80 cm). A topsoil in Apc 3 (Fig. 6) contains the most amount of As in this profile. In this case recorded two decrease: the first on 20 cm of depth, and the second on 80 cm of depth.

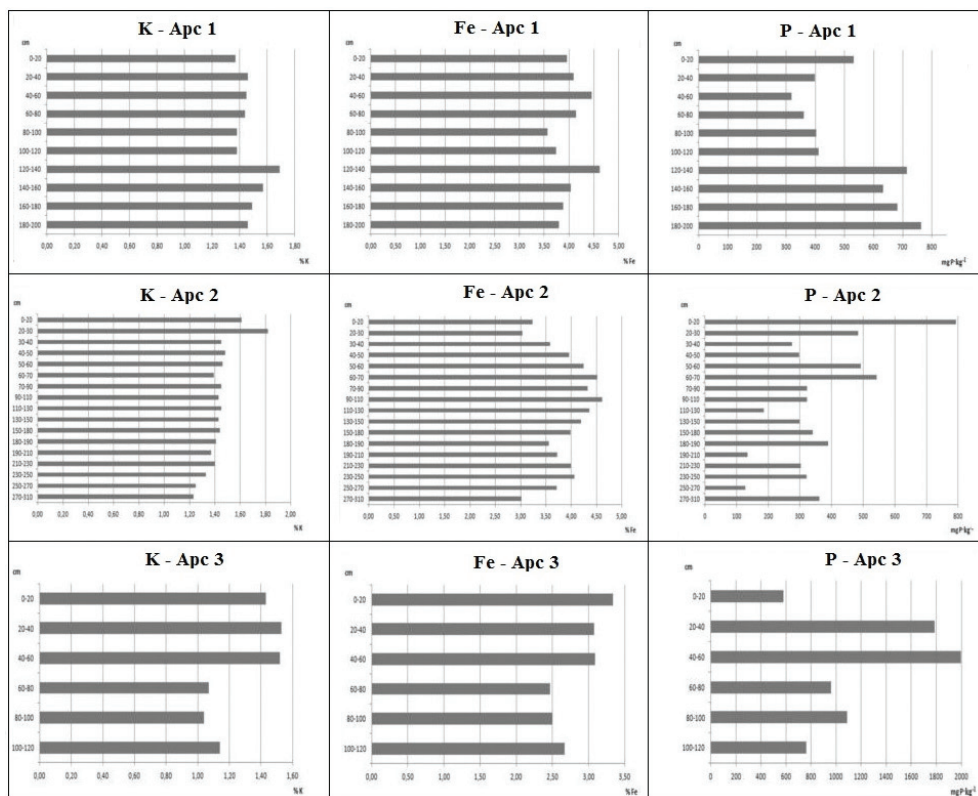


Fig. 3. The concentration of macroelements for Apc profiles

Chromium is that heavy metal of which content in Apc profiles shows a strong variability. It is characterized by high values of standard deviation (Tab. 3). Most of levels is significant improvement of Cr, but in some cases concentration of that heavy metal is lower than the limit of detection (below $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) in sample n° 2 and sample n° 17 of Apc 2, and sample n° 4, 5 and 6 of Apc 3. Exceedances of acceptable content of chromium, i.e. sum of Cr (ΣCr) equal to $75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, were noted in seven

samples of Apc 1, nine samples of Apc 2 and one sample of Apc 3 (6). These exceedances have values usually bigger than 5%. For sample n° 9 (110-130 cm) it is even 48% more than established standard ($111 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) (Tab. 2). Similar values are presented in Geochemical Atlas of Europe (17), but in five cases they are smaller than Apc's results. The distribution of values for Cr from Apc 1 (Fig. 4) is characterized by two increases and two decreases, occurring alternately. The highest contamination of Cr observed on 40-60 cm of depth (sample n° 3). The content of chromium is lower in first sample (from topsoil) than in tenth sample (from sill of the profile). In Apc 2 (Fig. 5) the contamination of Cr is significant in topsoil, but it is not much higher than acceptable value ($75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) and lower significantly than maximum content on 110-130 cm of depth. The characteristic of this graph is a big diversity of presented values which is deepened by presence of values below the limit of detection on the beginning and the end of distribution. The similar situation occurs in Apc 3 (Fig. 6) where these values are represented by three last sample.

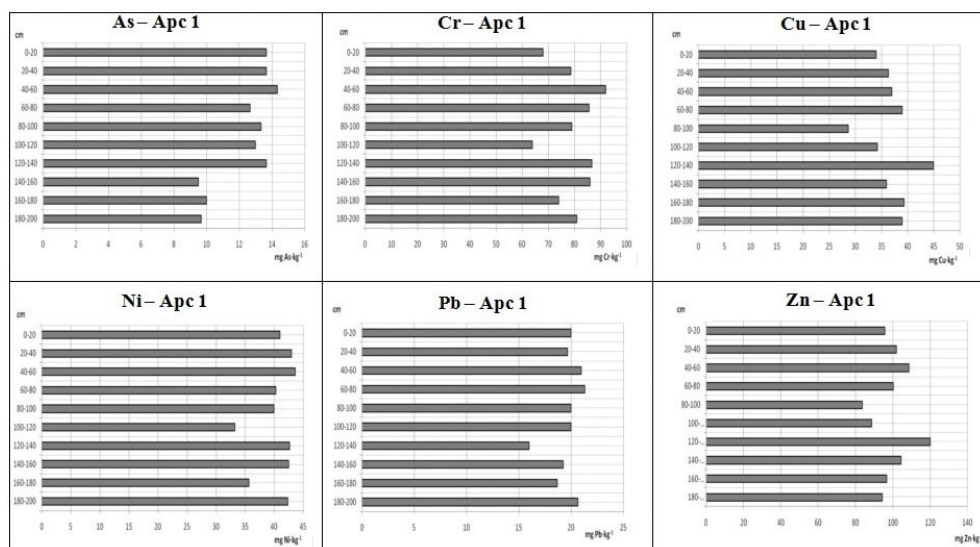


Fig. 4. The concentration of trace elements in Apc 1

The threshold limit value of copper for Hungarian soil is $75 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (6), and range of values established by FOREGS is $35\text{-}65 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (17). Therefore, exceedances for that heavy metal is not observed, especially as the content of Cu reaches maximal $45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, but never falls below $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Values of average of content for Apc 1 and Apc 2 are similar, and the highest differentiation occurs in Apc 3 (Tab. 3). In Apc 1 (Fig. 4) the Cu amount are increasing from topsoil to 80-100 cm. After that level observed a big downgrade and immediately afterwards a violent rise to the highest content ($45 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) on 120-140 cm of depth. A similar situation in Apc 2

(Fig. 5) with growth of copper content from topsoil could be noticed, but to 70-90 cm of depth (sample n° 7). The significant decline is visible from 230-250 cm of depth. The topsoil of Apc 3 (Fig. 6) is characterized by the highest amount of Cu. The graph shows strong declining tendency.

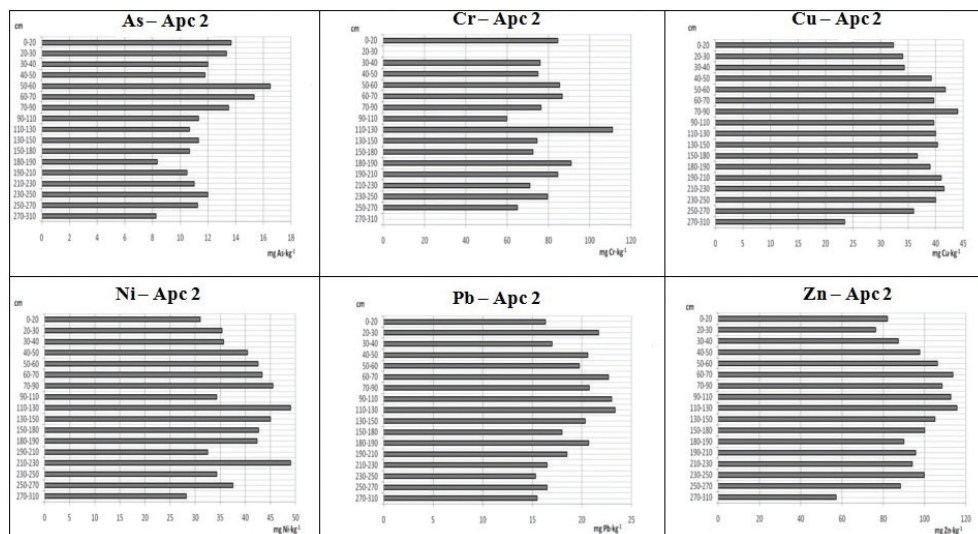


Fig. 5. The concentration of trace elements in Apc 2

The content of nickel in investigated deposits often exceeds the threshold limit value, determined on $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (6), especially in samples of Apc 1 (8 samples on 10 samples) and Apc 2 (9 samples of 17 samples). In opposite to Cr amount, these exceedances are not so large, to 22,50% at most. In almost all cases gained results are higher than FOREGS values (17). The range of Ni concentration is between 33,25 and $43,67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and 28,25 and $49,00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ for Apc 1 and Apc 2, respectively. The content of that heavy metal in Apc 3 is significant smaller than in other profiles. Both in case Apc 1 and Apc 2 (Fig. 4-5), nickel concentration increases from topsoil, but in Apc 2 an increasing tendency keeps longer. On distribution of values for Apc 1 marks a very deep decrease to $33,25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (for sample n° 6, on 100-120 cm of depth). After that could observe two big growths and one decline, occurring alternately. The run of values for Apc 2 (Fig. 5) reveals more fluctuations and two maxima on 110-130 cm and 210-230 cm points. Such as arsenic and heavy metals described previously, a deep downgrade is observed in floor of the profile. Except for one increase of Ni content, the concentration of this element in Apc 3 (Fig. 6) diminishes with a fall of depth significantly.

In floodplain deposits of Apc surroundings the total content of lead stays below of the standard considerably, established on $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (6). Similar situation is shown

by comparison with values from Geochemical Atlas of Europe (17). Means of Pb concentration for each profiles do not exceed $20 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, and maximal value from all samples is $24 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Apc 3 (sample n° 1) (Fig. 6). For Apc 1 (Fig. 5) the run of the graph from 0 to 100 cm depth is quite regular, apart from a one decrease of value on 80-100 cm of depth. The second part of graph is characterized by one sudden decrease to $16 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ and even greater increase of Pb concentration. The main feature of the graph of Apc 2 (Fig. 18) is occurrence a lot of value fluctuations. The highest content of Pb is $23,33 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ on 110 cm of depth (sample n° 9). The deeper samples (150-270 cm of depth) are characterized by relatively lower Pb amount than topsoil and shallower layers of subsoil. In Apc 3 (Fig. 6) could observe an enrichment of topsoil in lead and violent decline with a fall of depth.

Such as copper and lead, the content of zinc does not exceed the threshold limit value for Hungarian soils, it means $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (6). Apc's results for Zn in most cases stay below of the FOREGS' values (17). The highest value for all three profiles is $120 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ in Apc 1 on 120-140 cm of depth (Fig. 4). The distribution of values in this profile is characterized by two increases and two decreases, occurring interchangeably. In Apc 2 (Fig. 5) can observe the growth of Zn concentration from topsoil to 60 cm depth. Afterwards the significant tendency to fall of content occurs. This decline is the most visible from 230 of cm depth when content of Zn falls below $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The highest value creates a very indistinct peak ($115,67 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). The decreasing tendency, typical for another distributions of heavy metals values in Apc 3 (Fig. 6), proceeds also in case of zinc. The small growth is visible in 40-60 cm of depth, and also in 100-120 cm of depth.

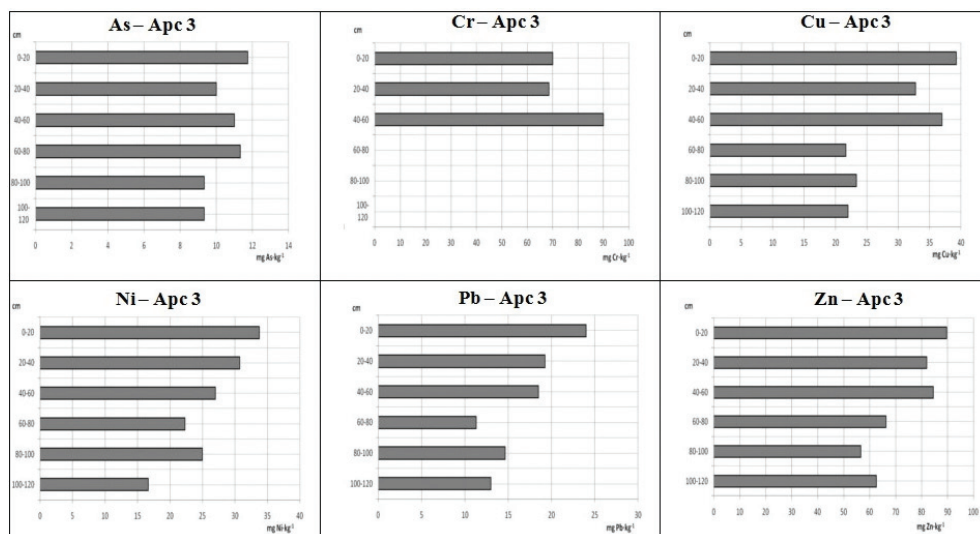


Fig. 6. The concentration of trace elements in Apc 3

The Fig. 7 and Fig. 8 below shows the level of exceeding of established standards for Cr and Ni. This problem was described earlier, but it is worth remembering that an increased concentration of the above-mentioned elements (excluding As) is common in Apc 1 and Apc 2. Only in sample of Apc 3 (Apc 3_3) the Cr content is higher by 20% from the acceptable limit (6).

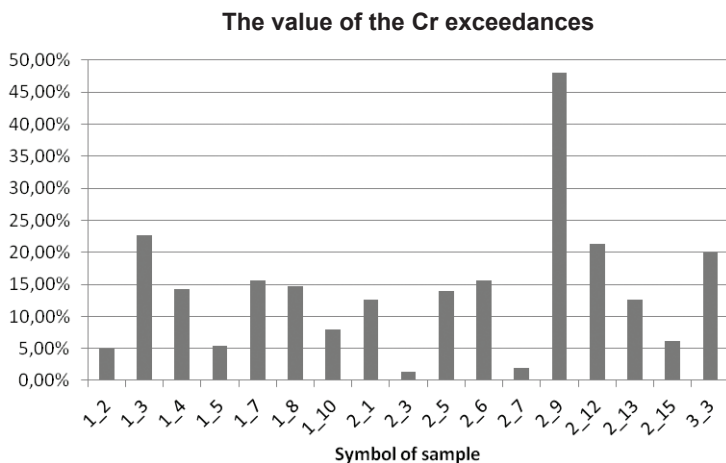


Fig. 7. The value of Cr exceedances in all three profiles

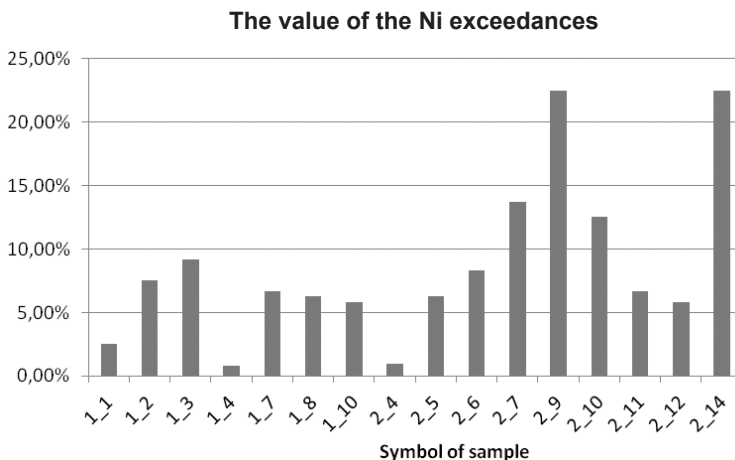


Fig. 8. The value of Ni exceedances in Apc 1 and Apc 2

In factor analysis which has been conducted for data from Apc profiles distinguished on three main factors explaining 75,22% of variability. The marked loadings was established on value > 0.700000 . In this analysis was used normalized Varimax

method, made by Statistica 10 Programme. Factor 1 is represented by Cr, Cu, Ni, Zn, Fe as positive values, and pH in KCl and CaCO_3 as negative values. This group can be interpreted as natural background, connected with strongly concentration of heavy metals in volcanic stones of Matrá and Cserhát Mountains. Another parameters belong to factor limiting accumulation of described trace elements. Within factor 2 solely participation of silt and participation of clay is representative, and in case of factor 3 – pH in KCl and organic carbon. It is very good visible a big dependence between lithology of deposits (content of clay) and concentration of C_{org} and concentration of studied heavy metals.

Table 5

The results from the factor analysis

Parameter	Factor 1	Factor 2	Factor 3
As	0,215030	0,067982	0,640823
Cr	0,767115	0,116185	0,315268
Cu	0,868020	-0,030828	0,277929
Ni	0,837642	0,095437	0,242597
Pb	0,569952	0,160758	0,516317
Zn	0,869752	0,080617	0,343970
Fe	0,903561	-0,007844	0,233579
K	0,437995	0,064054	0,564072
P	-0,771570	0,188867	0,074092
pH in H_2O	-0,364249	-0,094034	-0,826663
pH in KCl	-0,867837	-0,035607	-0,236901
CaCO_3	-0,758022	-0,006925	-0,393287
C_{org}	0,280251	0,166396	0,849674
% of sand	-0,176032	-0,593994	0,563118
% of silt	0,060403	-0,886245	-0,296273
% of clay	-0,019031	0,984634	0,103584
Expl. Var	6,348658	2,245964	3,440993
Prp. Totl	0,396791	0,140373	0,215062

Lot of geochemical research on Hungarian territory was conducted on Tisza River Valley and its surroundings. Győri et al. (4) analyzed the content of Zn, Cd and Pb and compared values from 2000 and 2011. The value for Pb amount of this site is higher than in case of Apc's profiles, because it reaches more than $40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. This situation changes from 140 cm of depth - Apc's profiles is characterized by higher concentration of zinc. Scientists suppose that the increase of Zn and Pb is connected with periodical floods which caused the mobilization of contaminations.

Another group of scientists (19) investigated sandy-silty flood deposits from Boro-szló-kert (near Gulács). Their results of Cu, Ni and Zn content are similar to Apc's data.

The important research along Tisza carried in 2001, (16). In most of cases, the Zn, Pb and Cu contamination is considerable higher than in Apc's profiles. Within that area the highest concentration is $567 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, $123 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ and $162 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for Zn, Pb and Cu, respectively. Samples from Tisza river valley contain much less chromium, and have a similar concentration of nickel. The specific content of heavy metals along Tisza is highly connected with Romanian polymetallic ores which had released a huge amount of contaminations into river.

Another research was conducted by Yun (21). As it could notice, in this case the values of mean for Zn, Pb, As and Cu is higher than in deposits of Zagyva's floodplain.

In Tisza River Valley the geochemical research was carried out by Tamás & Far-sang (20). The content of Pb, Zn and Cu, especially in three oxbows is distinctly higher than in Apc profiles. These values reached even $86,55 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of Pb, $274,50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of Zn and $80,50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of Cu. Authors conclude that bigger enrichment in heavy metals of floodplain oxbows sediments is due by the increased mobility of these elements. On the other hand, Szabó & Babka (18) suppose that Tisa's floodwaters could refresh the water of oxbow lakes located outside dyke, and therefore its deposits can be depleted in heavy metals.

In the Recsk-Lahoca mining area (on Matrá Mountains region) Rukezo's research (15) were conducted on water samples, stream sediment samples and tailings samples of Lahoca. This place was used to sourcing of copper, silver and gold between 1852-1998. Water samples is characterized by low level of arsenic and heavy metals, excluding an increased concentration of Cu. However, the concentration of studied elements in stream sediments and tailings samples are much higher that is the most visible in case of Cu, As and Zn. It is connected with the several kind of mineralization of volcanic stones, it mainly epithermal mineralization of Au-Cu, and skarn type of Cu-Zn. Therefore, deposits of the nearest surroundings of Matrá Mountains can contain a bigger amount of mentioned elements. Similar situation is shown within Gyögyösoroszi base metal mine, but samples of the tailing point in significant degree are polluted with Pb and Zn, especially (2). Nevertheless, mine industry of Matra Mountains' region could not have a very big role in elements' input to floodplain deposits because its relatively small values.

Factors, approved by various group of scientists as significant, could also reflected in deposits from investigated site. The raised concentration of heavy metals in topsoil that is the most visible in Apc 3 in case of Cu, Pb, As, Zn and Ni, can be connected with modern human activity (agriculture). Ancient activity can also some influence on changes of geochemical features. One of possible factors of strongly marking the high content of Cu, Zn and Fe in level of paleosol is occurrence of Neolithic settlement which had inhabited on Zagyva's terrace that deposits have been taken during periodic floods and accumulated on floodplain area. What is interesting, the run of distribution of copper, zinc and iron content is enough similar, so an occur-

rence of these heavy metals is dependent each other. A big significance for chemistry of paleosol could be connected with agriculture development in this time, as evidenced by relative big accumulation in macroelements, such as K and P. Therefore some amount of heavy metals not only from that area, but also from whole Zagyva's catchment was launched and displaced with fine material. Might a significant importance for heavy metals enrichment has volcanic stones from which Matrá and Cserhát are built. Natural features of investigated deposits, such as a high participation of clayey fraction determines the distribution of Cu, Zn and Ni, especially. Although an investigated deposits is characterized by small concentration of organic matter, but it can absorb of heavy metals and arsenic affecting the bigger enrichment in described elements, especially in topsoil and shallower layers of subsoil. In view of the quite low content of Pb, the proximity of route and relatively well-developed railway system of Zagyva's catchment is practically irrelevant. Regarding to concentration of trace elements an influence of industry is not taken into account because of significant distance of research area from major urban centers.

Summary and conclusions

The conducted geochemical analysis shown that values of Cr and Ni concentration often exceeded the threshold limit established for these metals. According factor analysis such content of chromium is caused by the natural features of deposits. In the same group of factors (factor 1) are also Zn, Cu, Ni and Fe. Nickel and lead did not marked, because values in any groups did not exceed >700000 . Another parameters which is representative for Factor 2 and Factor 3 has a big role in heavy metals accumulation in deposits (participation of clay fraction and content of organic carbon). Factors such as phosphorus concentration, pH and content of carbonates could significantly reduce the activity of trace elements and its bioavailability.

By analyzing the distribution of heavy metals in each profiles, it can be noticed some correctness, the same as the main factors which could potential cause an accumulation heavy metals and arsenic in deposits. They are distinguished below, in the order of most to least important:

1. The periodic floods – one of the most important factor which causes the mobilization of all of heavy metals, practically. It is also strongly connected with other factors.
2. The volcanic origin of Matrá and Cserhát Mountains – this kind of stones is always significantly enriched on arsenic and heavy metals. A particulate material from these areas could be transported with water on lower located land. This factor can have the biggest meaning in case of As, Zn, Cu, Pb and Fe.
3. A big participation of clayey fraction – it binds strongly almost all of heavy metals. It could be the most important reason of significant concentration of Cr and Ni, and partly another elements in these deposits.

4. The concentration of organic carbon – it absorbed a trace elements easily, but because of a little accumulation in deposits it could have a much lower importance than the participation of clayey fraction. Probably it have a bigger role in topsoil and paleosol.
5. The agriculture – an increased concentration of Cu, Pb, As, Zn and Ni is rather significant, but solely limited to topsoil or shallower layers of subsoil. This factor can have a much less importance than natural factors, mentioned above.
6. An ancient activity – the influence of this activity on Zagyva's floodplain probably are recorded in deeper layers. A raised concentration of Cu and Zn could be caused by human activity in Neolithic and Bronze Age partially, but cannot be recognized as a determining factor.
7. The communication and industry – these factors are practically irrelevant.

Literature

1. De Vries W., Groenenberg J. E., Muráyi A., Curlík J., Šěfcík P., Römken P. F. A. M., Reinds G. J., Bril J., Modin A. K., Sverdrup H. U., Alloway B. J., Long-term of inadequate management practices on the sustainability of agricultural soils, Netherlands: Alterra-rapport 816, Alterra, Wageningen, 2003.
2. Földessy J., Böhm J., Fredriksson C., Mádai V., Banik J., Closure of the Gyögyösorosi base metal mine, Hungary – preliminary technical – geochemical assessment, Hungary: University of Miskolc Faculty of Engineering and Earth Science – source: <http://fold1.ftt.uni-miskolc.hu/~foldfj/toka.pdf>
3. Földmérési és Távérzékelési Intézet, Magyar Népköztársaság: Heves M.-Nógrád M.-Pest M.-Szolnok M. 76-Gyöngyös, 1: 100 000, Budapest: Földmérési és Távérzékelési Intézet, 1985.
4. Györi Z., Boros N., Szabó E. B., Sipos P., Heavy metal distribution of floodplain soils and pastures of the Tisza river, Visegrád: 4th International Symposium on Trace Elements in the Food Chain November 2012, Eur. Chem. Bull. 2012, **1(10)**: 407-409.
5. Gyula B. & Antal N., Magyarország földrajza a középiskolák számára, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, p. 12 - www.tanugyelo.hu/file/220/mo_foldrajza.pdf
6. JOINT DECREE No. 10/2000 (VI.2.) KöM-EüM-FVM-KHVM of the ministers of environmental protection, public health, agriculture and regional development, and of traffic, communication and water management on the limit values necessary to protect the quality of groundwater and the geologic medium.
7. Kabata-Pendias A., Pendias H., Biogeochemia pierwiastków śladowych, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1993.
8. Kabata-Pendias A., Szteke B., Pierwiastki śladowe w geo- i biosferze, Puławy: Instytut Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa – Państwowy Instytut Badawczy, 2012.
9. Kaiser M., Magyarország földtani térképe. L-34-4 Gyöngyös, skála 1: 100 000, Budapest: Magyar Állami Földtani Intézet, 2003.
10. Małeckı J., Gruszczyński T., Mobilność chromu w strukturze artezyjskiej Doliny Krynki w świetle wyników modelowania pola filtracji, Warszawa: Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 2012, **452**: 167-180.

11. Midzio J., *Krajobrazy węgierskie*, Warszawa: Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne, 1979.
 12. Migaszeowski Z., Gałuszka A., *Podstawy geochemii środowiska*, Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2007.
 13. Pécsi M., Sárfalvi B., *Węgry*, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
 14. Perelman A., *Geochemia krajobrazu*, Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1971.
 15. Rukezo G., *Drainage geochemistry of the Recsk-Lahoca mining area, Matrá-Mountains-Hungary*, ITC, 2003.
 16. Sakan S., Gržetić I., Đorđević D., *Distribution and fractionation of heavy metals in the Tisa (Tisza) river sediments*, *Env. Sci. Pollut. Res.*, 2007, **14**(4): 229-236.
 17. Salminen R. (ed.), *Geochemical Atlas of Europe Part 1. Background Information, Methodology and Maps*, Espoo: Forum of European Geological Surveys, 2005 (Internet version: <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php>)
 18. Szabó Sz., Babka B., *Water chemical condition of oxbow lakes of Upper-Tisza. The function and importance of FLAPP-project in Upper-Tisza valley, cross-border, Hungary: Debrecen*, 2007.
 19. Szabó Sz., Posta J., Gosztonyi G., Mészáros I., Prokisch J., *Heavy metal content of flood sediments and plants near river Tisza*, *AGD Landscape & Environment*, 2008, **2**(2): 120-131.
 20. Tamás M., Farsang A., *Evaluation of environmental condition: water and sediment examination of oxbow lakes*, *AGD Landscape & Environment*, 2011, **5**(2): 84-92.
 21. Yun L., *Possibilities of assessing heavy metal contamination of soil in the Sajó River flood plains (Hungary) using reflectance spectroscopy*, *International Institute for Geo-Information Science and Earth Observation ITC*, 2003.
 22. Zgłobicki W., *Geochemiczny zapis działalności człowieka w osadach stokowych i rzecznych*, Lublin: Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, 2008.
 23. <http://hu.wikipedia.org/wiki/Zagyva>
 24. http://northernani.com/wp-content/uploads/2014/08/Mining_LOD_DELTA_Professional.pdf
 25. <http://pl.wikipedia.org/wiki/>
 26. <https://www.google.pl/maps/>
-

Adres do korespondencji:

mgr Edyta Khusakiewicz
Instytut Geografii
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
ul. Świętokrzyska 15
25-406 Kielce
tel. 792 999 115
e-mail: edytakapusta@interia.eu

Agnieszka Wolińska, Zofia Stępniewska, Anna Pytlak

The John Paul II Catholic University of Lublin, Poland

**METHANOTROPHIC BACTERIA FROM COAL MINE ROCK –
CHARACTERISTICS, FUNCTIONS AND NUTRIENTS UPTAKE***

Keywords: methanotrophic bacteria, coal mine rocks, trace elements, NMS medium

Introduction

Methane (CH_4) is one of the principal energy sources available for bacteria in underground environments (37). Microbiological research of deep and ultra-deep subsurface oil-field groundwater's, basaltic and granitic aquifers as well as dolomite formations has confirmed the presence of phylogenetically diverse methanotrophic populations (22, 37).

Aerobic methane-oxidizing bacteria could play an important role in counteracting the increase of methane into the atmosphere. The aerobic methanotrophs live in oxic environments, where they use CH_4 as a sole source of carbon and energy. They transform CH_4 to CO_2 , with methanol, formaldehyde and formate as intermediates (34). In the field of biotechnology, methanotrophs are a valuable biological resource because they can degrade the greenhouse gas methane (34, 37, 39). Thus, the activity of methanotrophic bacteria (MB) is dependent on the availability of CH_4 substrates and oxygen and on the environmental conditions like: pH, temperature, moisture, grain distribution and presence of inhibitors (39).

In spite of these reports the recognition of methanotrophs associated with coal-bearing environments is very limited. Analogically, little is known about nutrients uptake by MB during its culture under laboratory conditions.

Some of our previous studies (36, 39) demonstrated CH_4 oxidation by coalbed rocks in different parts of the Lublin Coal Basin (LCB), one of the major coal basins in Poland, which is characterized by very low CH_4 content. LCB is in the very early stage of exploration with only one active coal mine – Lubelski Węgiel “Bogdanka” SA (37). The investigated part of the LCB, carboniferous stratum is located at the depth of about

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

700 m.b.s (meters below surface) below thick and water-saturated Jurassic Cretaceous sediments (37). Coalbed gas in the area is present in very small amounts and consists mainly of (21): CH₄ (14.4–76.9%), CO₂ (3.9–7.4%) and N₂ (18.7–76.2%).

The general aim of the present study was to gather new information about microbial activity in the LCB Carboniferous stratum through specific research goals which included:

- identification of methane-oxidizing bacteria inhabiting coalbed rocks using molecular biology methods (FISH, PCR),
- estimation of methanotrophic activity (MA) in LCB rock material,
- description of nutrients uptake by MB during standard procedure of growth and under salt stress conditions.

Characteristic of methanotrophic bacteria

Extermophilic microorganisms – like MB, belongs to the *Proteobacteria* (*Alphaproteobacteria*, *Gammaproteobacteria*) and might be seen as an example for understanding the various survival strategies under high or low temperatures, extreme pressure, low moisture and drastic salt concentrations (32). This group of bacteria was firstly identified in 1906 by S ö h n g e n (32). Based on 16S ribosomal DNA analysis MB is subdivided into: Type I - belonging to the *Gamma*-subdivision of the *Proteobacteria* (i.e. *Methylobacter*, *Methylococcus*, *Methylomicrobium*, *Methylomonas*), using the ribulose monophosphate (RuMP) pathway for assimilation of formaldehyde, and Type II - belonging to the *Alpha*-subdivision (i.e. *Methylocystis*, *Methylosinus* strains) using the serine pathway for formaldehyde incorporation (15, 32, 42). Next investigations on MB group resulted in describing 16 new genera, with 12 in the *Gammaproteobacteria* and 4 in the *Alphaproteobacteria*. New genera within the *Gammaproteobacteria* include *Methylocaldum*, *Methylohalobius*, *Methylotherrmus*, *Methylosarcina*, *Methylosoma* and *Methylosphaera* (29, 32). Then, more “unusual” filamentous methanotrophs have been discovered within the genera *Clonothrix* and *Crenothrix* (44), but these are also considered to be Type I methanotrophs as they are phylogenetic subsets of the *Methylococcaceae* family (32). Additionally, Type I methanotrophs contain subdivision, Type X, which is phylogenetically affiliated to *Gammaproteobacteria* but has some metabolic attributes of Type II (38). The current phylogenetic distribution of known methanotrophic genera based on 16S rRNA gene sequences is shown in fig. 1.

The pathway of methane oxidation is always initiated by the MMO (methane monooxygenase), which exists in two different forms (4):

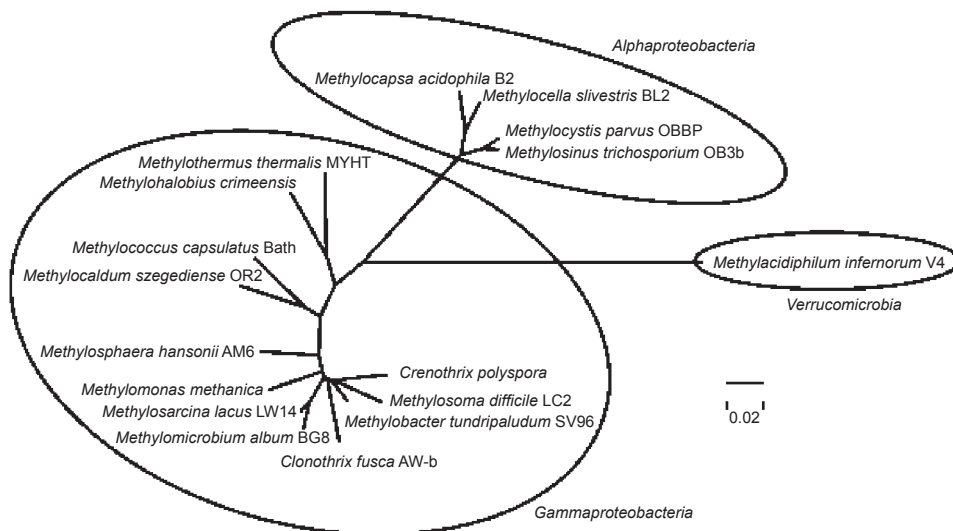


Fig. 1. Phylogenetic tree of methanotrophs based on 16S rRNA sequences

Source: Semrau et al., 2010 (32)

- the membrane-bound enzyme form pMMO (particulate MMO) – present in nearly all MB with the possible exception of the *Methylocella* cluster and is thought to be regulated by the amount of available copper (Cu),
- the soluble form of MMO (sMMO) - occurring in Type II at low concentrations of Cu (42).

Laboratories studying the pMMO agree that the pMMO is a Cu-containing enzyme, composed of three polypeptides with approximate molecular masses of 45 000 Da (6, 32). In the crystal structures from *M. capsulatus* Bath and *M. trichosporium* OB3b, each *Alfa*, *Beta*, *Gamma* monomer was modelled to contain either a dinuclear or mononuclear Cu centre as well as Zn site as shown in fig. 2.

Biotechnological potential of methanotrophic bacteria

In the field of biotechnology, MB are a valuable biological resource as they can degrade the greenhouse gas methane, and co-metabolize various organic compounds (32, 34). They are highly diverse and found in wide range of environment, i.e. tundra soils (7) peat bogs (7, 41, 42), landfills (44), rice field soils (16), permafrost soil (47).

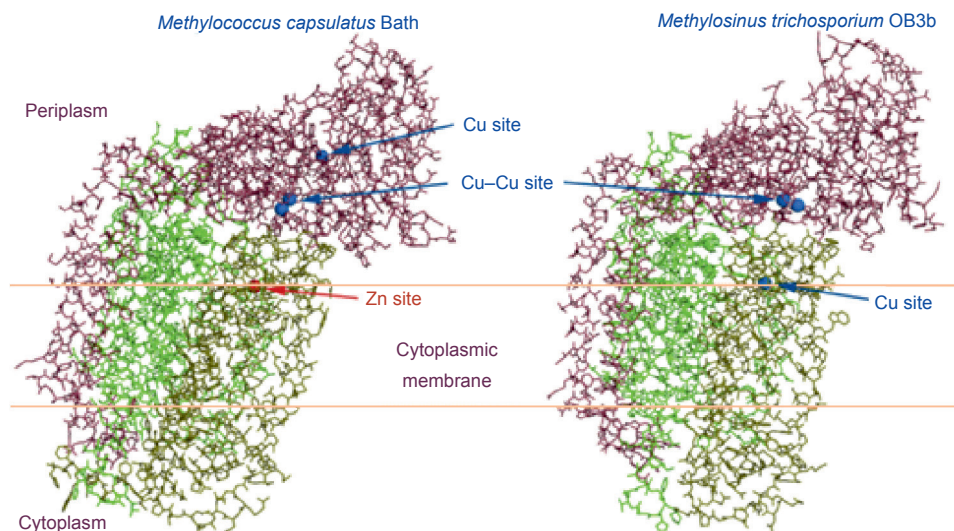


Fig. 2. Crystal structure of pMMO from *M. capsulatus* Bath and *M. trichosporium* OB3b with marked Cu and Zn site

Source: Hakemian et al., 2008 (14) and Semrau et al., 2010 (32)

Some of our previous studies (36, 37) demonstrated that MB also inhabited extremely difficult environment like the sedimentary rocks from the LCB and (UPCB) Upper Silesian Coal Basin (38), characterizing by low humidity, low trace elements content and high level of salt. Mentioned findings are especially important for the mining industry. Since, methane is regarded to be a major source of danger in the coal mine industry and one of the most harmful for the environment side product of coal excavation, in our opinion it was important to gain knowledge about distribution and factors influencing the MB naturally occurring in the Carboniferous sediments (38). We found that, MB inhabiting LCB coalbed rocks might have been supplied with nutrients, water and dissolved oxygen from overlying water-rich Jurassic and Cretaceous sediments enabling them utilization of the methane generated from underlying coal seams (37). Moreover, we demonstrated that gas samples collected in LCB coal mine contained 14.4–76.9% CH_4 with 3.9–7.4% of accompanying CO_2 whereas average CH_4 concentration in formation of gases collected in USCB coal mines was more than 90%, with 1% CO_2 (37). Thus, the presence of methanotrophic microflora in LCB coal-bearing stratum, suggest that MB may be more frequent constituents of the Carboniferous formations than previously thought and that hydro-geological conditions play a crucial role in maintaining their activity (37). Methanotrophic presence should, therefore, also be considered when planning a drilling for coal bed methane recovery.

Nutrients important for methanotrophic bacteria growth

It is known, that nutrition is the single most important factor controlling bacterial population dynamics in any environment. Different organisms need different complements of nutrients, and not all nutrients are required in the same amounts. Some nutrients, called macronutrients, are required in large amounts, while others, called micronutrients, are required in just trace amounts. Nutrient limitation may result in retardation of microbial growth and possible elimination from the environment. Microorganisms are able to adapt to changing nutrient conditions (11). The growth of MB which are gram-negative group of bacteria does not only depend on the availability of carbon but also on different other macro- and micronutrients.

Potassium (K) is required for the activity of several enzymes (i.e. phosphatases, ATP-ase, adenosine), whereas magnesium (Mg) functions is most of all to stabilize ribosomes, membranes, and nucleic acids and then is also required for the activity of many enzymes. Calcium (Ca), despite the fact that is not required by all microbial cells but can play a role in helping to stabilize microbial cell walls, and it plays a key role in the heat stability of endospores. Sodium (Na) is required by some, but not all, microorganisms, and its requirement is typically a reflection of the habitat. Iron (Fe) and manganese (Mn), play a major role in cellular respiration and are also a key component of cytochromes. It has been well-known for over 30 years that Cu plays a key role in the physiology and activity of MB (fig. 2), especially in regards to CH₄ oxidation by the particulate CH₄ monooxygenase (31). Many other metals are required or otherwise metabolized by microorganisms. Like, iron, these micronutrients are called trace elements or trace metals. Micronutrients typically play a role as cofactors for enzymes (11). Table 1 lists the major micronutrients and examples of enzymes in which each plays a role in the cell.

Typical microbial media, however, are designed to optimize growth and often have metal precipitates, poorly understood metal complexation, and ill-defined equilibrium conditions that prevent the assessment of metal bioavailability (25).

Previous studies largely focused on abiotic factors such as oxygen, nutrients, moisture, and temperature, etc. to enhance methanotrophic activity (15, 28, 32, 41). Recent studies are conducted in the direction that methanotrophs interact significantly with other bacteria in different ways (34). Anyhow, until recently remarkable less attention has been paid on nutritional requirements of MB cultured under laboratory conditions. Most popular studies in this subject were concentrated only on Cu (6, 25, 32, 35) and Ni (8, 9, 20). Consequently, the current study was realized in order to present a knowledge about nutrients depletion from the culture media by MB during standard culture growth on NMS medium and under salt stress conditions.

Table 1

Trace elements needed by microorganisms

Trace element	Cellular function
Chromium (Cr)	Possible but not proven component for glucose metabolism
Copper (Cu)	In respiration, cytochrome <i>c</i> oxidase; in photosynthesis, plastocyanin, some superoxide dismutases
Iron (Fe)	Cytochromes; catalases; peroxidases; iron–sulfur proteins; oxygenases; all nitrogenises, superoxide dismutase
Manganese (Mn)	Activator of many enzymes; component of certain superoxide dismutases and of the water-splitting enzyme in oxygenic phototrophs (photosystem II)
Nickel (Ni)	Most hydrogenases; coenzyme F ₄₃₀ of methanogens; carbon monoxide dehydrogenase; urease, methyl reductase
Zinc (Zn)	Carbonic anhydrase; alcohol dehydrogenase; RNA and DNA polymerases; and many DNA-binding proteins

Source: Diekert et al., 1981 (8), with own modification

Methanotrophic bacteria culturing

Growth of Methanotrophic Bacteria Consortium (MBC), colonizing LCB rocks under laboratory conditions should be performed on nitrate minimal salt (NMS) medium as recommended by Whittenbury (45). Standard content of NMS is presented in table 2.

Table 2

NMS medium content

Solution	Components	Concentration in the medium (mg·l ⁻¹)
10 x NMS salts	KNO ₃	988.04
	MgSO ₄ ·6H ₂ O	988.04
	CaCl ₂ (anhydrous)	197.61
Ferrous (II) EDTA	Fe EDTA	3.37
Sodium molybdate	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0.26
Trace elements	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0.2
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.49
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0.39
	H ₃ BO ₃	11.66·10 ⁻³
	CoCl ₂ ·6H ₂ O	49.40·10 ⁻³
	EDTA	0.25
	MnCl ₂ ·4H ₂ O	19.76·10 ⁻³
	NiCl ₂ ·6H ₂ O	9.88·10 ⁻³
Phosphate buffer	KH ₂ PO ₄	256.89
	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	707.44

Source: Whittenbury, 1970 (45)

Described by us culture procedure were performed in the bioreactors BIOSTAT A plus (Sartorius), fig. 3, at following conditions: 10% CH₄, 30°C, 160 rpm by 45 hours.



Fig. 3. Bioreactors used for MBC culture on NMS medium (photo by Wolińska A., 2014)

During bacterial culturing optical density (OD₆₀₀) should be monitored, as this factor is considered to be a measure of the concentration of bacteria in a suspension (48).

Optical density is routinely used to identify the stage of growth for culture induction, inoculation and harvest. It is also presumed that OD correlates directly with biomass so that cell concentration can be monitored without having to conduct any procedures for measuring the cell dry weight or plating for colony forming units (CFU/mL).

Knowledge of OD₆₀₀ value is particularly important in situation when we want to use cells that are in their mid-log phase of growth (48).

Estimated OD₆₀₀ of MBC, colonizing LCB rocks reached maximal value (0.335) in 21 hours of experiment (fig. 4). Then, in 25 and 45 hours OD remained on similar level 0.168 and 0.161, respectively.

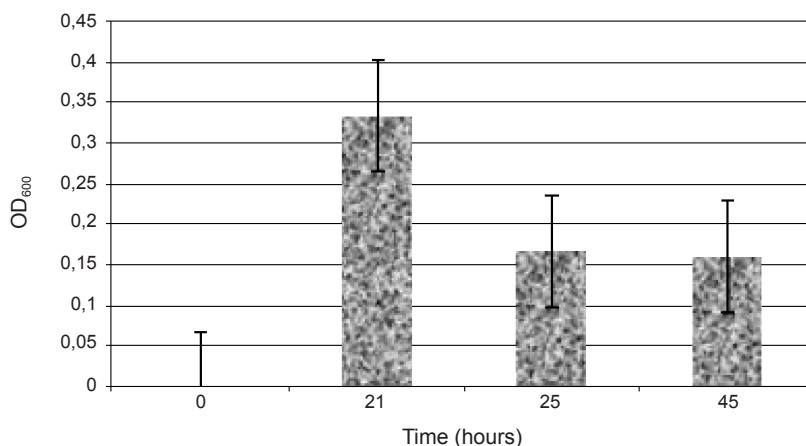


Fig. 4. Optical density changes during 45 hours of MBC growth on NMS medium (mean values of three replicates with standard error)

Source: Stępniewska et al., 2014 (40)

Nutrients depletion from NMS medium

Freshly prepared NMS was analyzed as regards the content of: Mn, Cu, Fe, Zn, Ni, K, Mg, Ca, Na by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) technique (Z-8200 Hitachi, Japan). AAS analyses were later repeated after 21, 25 and 45 hours of MBC growth, in order to find trend of elements download from NMS. For AAS analyses we used supernatant, receiving after bacteria centrifugation. At the same time, in the second bioreactor MBC growth on NMS with 2% NaCl addition – as a hypo-osmotic stress factor was prepared. AAS analyses were analogically repeated as described above. Each analysis were performed in triplicate. Additionally concentration of phosphorus was determined, using an AutoAnalyzer3 (Bran & Luebbe, Germany). Concentration of phosphorus amounted from 6.61 to 5.08 mg·l⁻¹ at the beginning and after 45 hours, respectively.

Nutrients depletion as a effect of MBC culturing on NMS medium registered during 45 hours standard growth (without NaCl stress factor) are presented in fig. 5.

Performed AAS analysis demonstrated that NMS medium include the highest amount of such macronutrients as: K (ca. 104 mg·l⁻¹), Mg (c.a. 13 mg·l⁻¹), Ca (c.a. 4.5 mg·l⁻¹) and Ni (c.a. 1.5 mg·l⁻¹). Other trace elements content in NMS not exceeded the level of 1 mg·l⁻¹ (i.e. Na) or were even more limited to the level of <0.5 mg·l⁻¹ (i.e. Mn), <0.3 mg·l⁻¹ (i.e. Fe), <0.2 mg·l⁻¹ (i.e. Cu) or <0.1 mg·l⁻¹ (i.e. Zn).

During experiment time a slight loss of K (from 103.6 to 79.4 mg·l⁻¹), Mg (from 12.99 to 9.27 mg·l⁻¹), Ca (from 4.53 to 4.06 mg·l⁻¹), Na (from 0.92 to 0.74 mg·l⁻¹) and Zn (from 0.068 to 0.049 mg·l⁻¹) were registered.

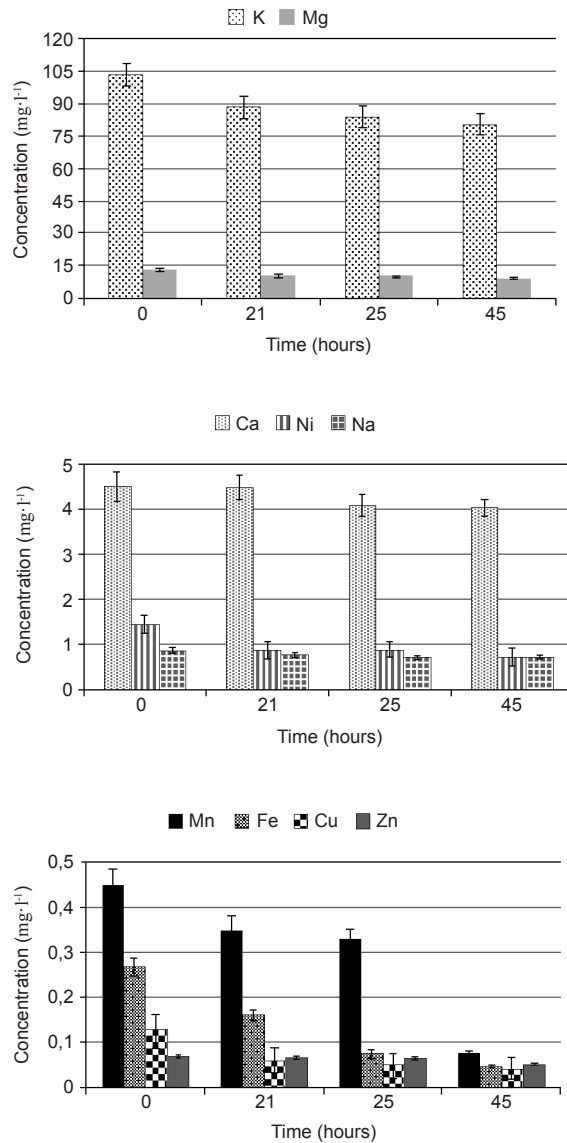


Fig. 5. Nutrients uptake by MBC during 45 hours standard growth on NMS medium (mean values of three replicates with standard error)

Source: Stępniewska et al., 2014 (40)

In the case of trace elements like Fe and Mn, at the end of experiment its concentration was by 83% lower in relation to the study beginning. The most noticeable consumption of Cu by MBC was noted during the first 21 hours, when

its concentration was reduced from $0.13 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ to $0.06 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Afterwards (between 25–45 hours) Cu content remained on similar level ($0.05\text{--}0.04 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$). Almost 50% decrease of Ni content in NMS medium was stated after 45 hours bacterial growth, as its concentration dropped from $1.44 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ to $0.73 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively at the first and last hour of the experiment.

As is demonstrated in fig. 5 standard culture of MBC resulted on rather slow and proportional consumption of trace elements from the medium. What is interesting not dominated in the medium elements were consumed firstly and in the greatest quantities by MBC. Taking into account time of the experiment, we found that the highest trace elements consumption (exceeding 80%) by MBC took a place in relation to Fe and Mn, when its concentrations were reduced from 0.27 to $0.046 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and $0.45\text{--}0.078 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, respectively.

In the second place Cu loss by 69.23% was registered. Third position in terms of element consumption by MBC coincided with 50% Ni loss. Then, Mg decrease (on average 28%) with respect to its initial value was noted. On the similar level (27.94%) consumption of Zn by methanotrophs cultured on NMS was ranked.

Potassium, dominated macroelement in NMS decreased after 45 hours by 23.3% compared to baseline levels. Nearly 20% decrease was recorded in regards to Na, whereas Ca concentration was diminished by 10.37%. A study by Boisen et al. (1) has revealed that the kinetic characteristics of methanotrophs may be significantly influenced by different mineral nutrients. In particular, Fe and ammonia concentrations were important substrate components which increased the maximum methane utilization rate.

On the other hand, relatively high levels of both ammonia ($70 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) and copper ($0.3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) inhibited the methane degradation, probably due to the toxic effect of copper-amine complexes (1). It is well known, that Cu is essential element to the health of plants and animals to build up proteins and plays an important role in functioning of metalloenzymes, i.e. oxygenases, peroxydases and reductases (19) such as methane monooxygenase, first enzyme in methane oxidation reaction chain (23), what might be the reason of demonstrated in current study strong (almost 70%) Cu consumption by MB. However, one should mention that at high concentration Cu can be toxic for organisms. Although different plants and microorganisms have different levels for copper toxicity, in general, a concentration above $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ leads to first symptoms in plants like browning of leaves or less growth, whereas its content over 0.1 mg l^{-1} in nutrient solutions can lower the activity of microorganisms (25). Nevertheless, the interpretation of our results has been challenging because of the lack of enough publications in available literature concerning the nutritional requirements of methanotrophs cultured on NMS medium under laboratory conditions.

Depletion of nutrients by MBC registered during 45 hours growth under salt stress condition are presented in fig. 6. In comparison with standard MBC growth described above, salt stress was the reason of significant differences in the nutrient uptake by methanotrophs.

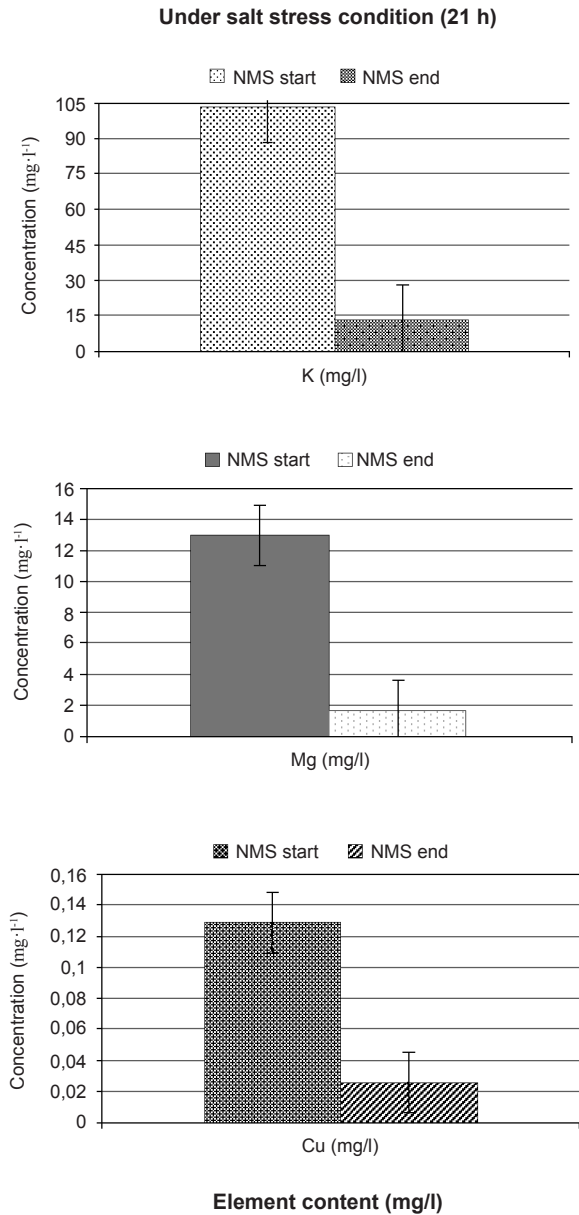


Fig. 6. Nutrients uptake by MBC after 21 hours of salt stress conditions
(mean values of three replicates with standard error)

Source: Stępniewska et al., 2014 (40)

After 21 hours from 2% NaCl addition a sharp decrease of three among investigated elements K (from 103.6 to 13.072 mg·l⁻¹), Mg (from 12.99 to 1.64 mg·l⁻¹) and Ca (from 0.129 to 0.026 mg·l⁻¹) was noted.

We found that K and Mg content was rapidly lowered even by 87.4%, whereas Cu concentration was reduced by 79.8%, in relation to its concentration in the initial medium. In the case of the other trace elements in the salinity conditions there was no difference in their uptake by MBC, in comparison with standard procedure of NMS culture growth.

Based on literature findings it is known that some methanotrophs isolated from marine waters, estuaries, arctic soil, groundwater, and soda lakes are halotolerant, i.e., capable of growth at salt concentrations between 0.15% and 4% (32). Heyer et al. (17) reported that *Methylohalobius crimeensis*, isolated from hypersaline lakes (salt concentrations ranging between 23% and 26%) has optimal growth at salt concentrations of c.a. 6-9%. Also, *M. hansonii*, isolated from Antarctic meromictic lakes with marine salinity, grows best in NMS medium amended with sea water, containing 3.5% salt (3). However, besides the fact that some of methanotrophs are halotolerant, there is lack of any information in literature database about differentiation in nutritional requirements of this group of bacteria under salt stress condition in relation to its standard culture on NMS.

Our study clearly demonstrated that under salt stress conditions methanotrophs in order to defend against stress factor first of all begin to download from NMS medium K and Mg. These two macronutrients allow them to survive the stress associated with salinity. The third element being used during osmotic stress is Cu, a key enzyme involved in the CH₄ oxidation.

As suggested by Csonka (5) the primary response of bacteria to exposure to a high osmotic environment is the accumulation of certain solutes, most of all: K, glutamate, trehalose, proline, and glycinebetaine, at concentrations that are proportional to the osmolality of the medium.

The supposed function of these solutes is to maintain the osmolality of the cytoplasm at a value greater than the osmolality of the medium and thus provide turgor pressure within the cells. It is also known, that in many bacteria, an increase in the intracellular K concentration is seen as a response to increases in the external NaCl concentration. The importance of K in cellular homeostasis is also revealed by the finding that bacteria usually express multiple specific uptake systems, which allow these organisms to maintain high intracellular K concentrations against concentration gradients. In general, bacteria are capable of accumulating intracellular K at concentrations 100 times greater than that in the surrounding solution, and *Staphylococcus aureus* maintains a high intracellular concentration of 0.5 to 1.5M even if the extracellular concentration is in the low millimolar range (12, 13). Mentioned fact might be also an adequate explanation for noted in the current study strong accumulation of K by MBC cultured on NMS with NaCl addition. It is often assumed that Mg is essential element in biological systems, present in every cell type in every organisms (33). Standard example might be ATP (adenosine triphosphate), the main source of energy in cells, which must be bound to

Mg ion in order to maintain biological activity (often is coded as Mg-ATP). In single-cell organisms, such as bacteria, low levels of Mg manifests in greatly reduced growth rates. In Mg transport knockout strains of bacteria, healthy rates are maintained only with exposure to very high external concentrations of the ion (18). However, to our knowledge, this is the first study exploring the effect of significant (c.a. 87.5%) and comparable with K, Mg uptake from NMS by methanotrophs in the salinity stress conditions.

In our study we presented group of MBC inhabiting coal mine rocks which are halo-tolerant and are able for growth under salt stress conditions (2% NaCl in the medium).

Coalbed rock – environment for methanotrophic bacteria living

As was indicated by Pytlak et al. (28) carboniferous stratum in the LCB is located at the depth of c.a. 700 m.b.s (meters below surface), where the thickness of coal bodies ranges from 0.05 to 3.8 m. Most of the coal seams are located in the Upper Carboniferous, Westfalian B strata and are of limnic-fluvial origin (21). Described rock was collected from the area of seam 382 (c.a. 914 m below surface) and hammered manually, from the surrounding of a freshly excavated wall. Under laboratory condition rock sample was crushed into pieces and ground in a mill (Testchem Poland) to 2 mm maximum grain diameter. Physico-chemical rock characteristic is presented in table 3.

Table 3

Fresh coalbed rock characteristics (values of three replicates with standard deviation)

Factor	Seam location
	382
Lithology	Claystone
Depth (m.b.s.)	-914.4
Moisture (%)	0.74±0.16
pH	8.93±0.11
Eh (mV)	417.77±17.90
TC (%)	1.11
N-NO ₃ (mg·kg ⁻¹)	0.78±0.01
N-NO ₂ (mg·kg ⁻¹)	0.39±0.02
N-NH ₄ (mg·kg ⁻¹)	39.45±4.47
P-PO ₄ (mg·kg ⁻¹)	6.61±0.23

Source: Stępniewska et al., 2013 (37), with own modification

Results presented in table 3 indicated on convenient conditions for MB living in LCB coalbed rock (i.e. low moisture and carbon content, alkaline pH). The specific requirements of MB with an indication on various environmental factors are described below.

Environmental factors affecting methanotrophic activity

Microbial methane oxidation is a key process in the global methane cycle (27, 37, 39). Because of the crucial role of MB in the reduction of CH_4 emissions determination of methanotrophic activity in the investigated samples is very important. However, it should be remembered that the level of MA depends from several environmental factors.

One study in rice paddies, areas of CH_4 fluxes similar to that in landfills, indicated that Type II methanotrophs predominated over Type I methanotrophs as CH_4 concentrations increased (32). Other studies, however, have found that both types of methanotrophs were active and both contributed to CH_4 oxidation at high CH_4 concentrations (i.e. 10 000 p.p.m.v.), although Type I methanotrophs dominated at 1000 p.p.m.v. CH_4 (16, 32).

Also moisture content and temperature have been shown to affect MA (27, 36-39, 41, 42). Specifically, high moisture contents have been shown to limit MA, likely due to limited diffusion of CH_4 and air (4, 16, 27, 41). In contrary, at low moisture contents where diffusion is not the rate-limiting step on CH_4 availability, MA has also been observed to be inhibited, likely due to increased osmotic stress and/or desiccation (4, 16, 41, 42). From the limited number of phylogenetic studies done to date on the effect of temperature on methanotrophic communities it appears that Type I methanotrophs dominate at low temperatures (3, 24, 32). Moreover it was reported that at temperature extremes, however, i.e., <10 and $>40^\circ\text{C}$, CH_4 oxidation is significantly limited in forest and landfill cover soil samples, likely due to inhibition of mesophilic methanotrophs (15, 32).

Another parameter that has been shown to have a range of effects on MA is the availability of nitrogen (32, 47). It was assumed that ammonium salts typically reduces the uptake of CH_4 by methanotrophs cells, either due to competition for binding sites in the methane monooxygenase or through product toxicity (7, 32). Other researchers noted that ammonia added as NH_4Cl more significantly inhibited *in situ* CH_4 oxidation in forest soils than did an equimolar amount of ammonia added as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, possibly due to increased sorption (and thus reduced bioavailability) of ammonium on soils by sulfate (32).

Also effect of Cu on MA, specifically on the relative expression of sMMO and pMMO has been well known for some time (15, 19, 23, 27, 35). In cells expressing pMMO, Cu has also been shown to control expression up to 55-fold and to alter substrate affinity and specificity (16, 28, 32, 35).

Taking into account all factors described above and our experience in MB investigations we assumed that incubations, aiming to determine the methanotrophic activity (MA) in the rock material should be performed at oxic conditions at a temperature of 30°C (36). Suggested lab conditions for incubation of the coalbed rock material were previously confirmed as optimum for induction of MA by Stępniewska

et al. (39), who found that further increase of substrate concentrations (CH_4 above 10%) did not result in elevated consumption rates. The same, temperature variant in experimental treatments was chosen based on preliminary experiments (39). The headspace concentrations of gases (CH_4 , CO_2 , O_2) might be determined using a gas chromatograph equipped with flame ionisation (FID) and thermal conductivity (TCD) detectors. MA expressed as ($\mu\text{M CH}_4 \text{ g}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$) is calculated from the slope of the regression line of the measured CH_4 molar amounts vs. time (28, 36).

In order to confirm that methane uptake in the investigated coalbed rock sample has biological character and is a consequence of MB activity the dynamics of gases (CH_4 , O_2 and CO_2) both in the fresh and autoclaved samples were determined. Comparison of receiving results revealed that CH_4 uptake undoubtedly is due to activity of methanotrophic bacteria (36). Gases concentration dynamics of the coal-bed rock investigated is shown in fig. 7.

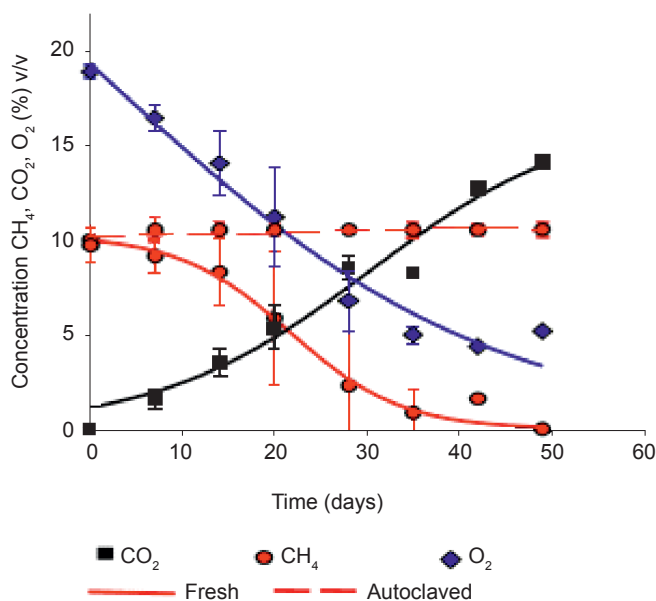


Fig. 6. Concentration dynamics of CH_4 , O_2 and CO_2 in incubations of the coal-bed rock.

Data points represent an average value and bars standard deviation of 3 experimental replicates

Source: Pytlak et al., 2012 (28)

In the case of fresh rock sample lag phase of methane was rapidly utilised with the use of molecular oxygen, which was confirmed by the parallel drop in the content of those gases phase and simultaneous growth of CO_2 mixing ratio (28). Opposing, methane concentration in the autoclaved samples remained on nearly unchanged level during the whole measured period. Calculated MA of the rock sample was $0.906 \mu\text{M}$

$\text{CH}_4 \text{ g}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$. The available literature show that MA noted in peat sample was almost 2 times higher than in coal-bed rock and amounted c.a. $1.656 \mu\text{M CH}_4 \text{ g}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ (7) whilst MA calculated in lake sediment was much lower (in regards to rock material) and amounted $0.11 \mu\text{M CH}_4 \text{ g}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$ (28).

Mentioned values confirmed the fact that coal-bed rock samples are environment of relatively high MA. What is more, biological methane oxidation might have been the reason for present day low CH_4 levels in the LCB formations.

Identification procedures dedicated to methanotrophic bacteria

For DNA extraction from MBC we recommend the method of Sambrook et al. (31), with small modifications. Firstly, microbial cultures should be harvested by centrifugation. Then, the pellets need to be suspended in TE buffer and subjected to lyses using GES solution (5M guanidine thiocyanate, 100 mM EDTA, 0.5% sarcosyl). After that, DNA should be purified using ice cold solution of ammonium acetate (7.5M) and subsequently mixture of chloroform: isoamyl (24:1) and cell debris removed by centrifugation (27). DNA precipitated at -20°C with isopropanol for two hours, pelleted by centrifugation at $17\,500 \times g$ for 30 min, rinsed 5 times with 70% v/v ethanol and resuspended in 30 ml of ultrapure, DNase free water.

Polymerase chain reaction (PCR) should be performed using primer set recommended by Liebner et al. (24) for the detection of the *pmoA* gene of the methanotrophs. The primer sequences are as follows: A189f: GGNGACTGGGACTTCTGG and mb661r: CCGGMGCAACGTCYTTACC. Amplification will be effective if will be carried out as follows: initial denaturation (96°C for 4 minutes), followed by 30 cycles of denaturation (94°C for 1 min), primer annealing (54.5°C for 55 s), and elongation (72°C for 55 s). Final elongations at 72°C should be performed for 3 minutes (31).

Then, amplification products need to be checked for size and purity on 1% w/v agarose gels. Products of the correct size and purified using PCR Purification Kit (Qiagen) are proper for sequencing with the use of vector specific flanking primers (M13f and M13r). Nucleotide-nucleotide Blast (BlastN) are suggested to search the GeneBank for the nearest relative sequence. Original *pmoA* sequences achieved for the coalbed methanotrophs and selected public domain sequences are aligned and the phylogenetic tree is built using the neighbourhood-joining method (30) and MEGA 5.1 software. The evolutionary distances were computed using the Nei-Gojobori method (26).

Fluorescence *in situ* hybridization (FISH) should be performed according to Eller et al. (10) with suggested minor modifications. The cultured cells need to be harvested by centrifugation at $13.000 \times g$ for 5 min and resuspended in 100 μl of phosphate-buffered saline (PBS, pH 7.0). Fixation should be performed at room

temperature for 3 h after addition of 300 of μl 4% paraformaldehyde (in PBS). The hybridization might be carried out on 10-well coated slides where 1–2 μl of cell suspensions are transferred and left to dry at room temperature for 2 h. Dehydration is performed by washing slides in 50, 80, and 96% ethanol for 3 min each. Then, wells should be covered with 10 μl of hybridization buffer (Tris 2.4 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, SDS 2.0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, EDTA 2.0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, NaCl 0.9 M, pH 7.4, 20% formamide) and 1 μl of the probe solution (50 $\text{ng}\cdot\mu\text{l}^{-1}$) should be added to each well. Hybridization in a water saturated atmosphere chamber (Memmert, Germany) should be carried out for 3 h at 46°C. Specificity of the probes applied are shown in table 4.

Table 4

Fluorescent-labelled probes targeting Type I and Type II of methanotrophic bacteria

Probe	Mg 705	Mg 84	Ma450
Methanotrophic bacteria	Type I	Type I	Type II
Sequence 5' - 3'	CTGGTGTCTTCAGATC	CCACTCGTCAGCGCCCGA	ATCCAGGTACCGTCATTATC
Target gen	16S rRNA	16S rRNA	16S rRNA
Fluorescent dye 5'	Fluoresceine	Cy3	Cy5

Source Stepniewska et al., 2014 (38)

Unbound oligonucleotides need to be removed by rinsing the slides with 20 ml washing buffer (Tris 2.4 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, SDS 2.0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, EDTA 2.0 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, NaCl 26.3 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, pH7.4) pre-warmed to 48°C. Subsequently, the slides are incubated in the remaining washing buffer for another 20 min at 48°C, air-dried and mounted with Vectashield Mounting medium containing DNA-staining DAPI (4',6-diamidino-2-phenylindole) (Vector Laboratories, USA). The slides might be analyzed using fluorescence with a research microscope. The pictures are usually taken with camera and processed with the software provided by the manufacturer. The images should be captured in three channels (blue-nuclear counter stain, bright red (shown as green) – Cy3 and red – Cy5) and superimposed using camera software.

Molecular identification of methanotrophic bacteria consortium

In order to perform molecular identification of methanotrophs inhabiting coal rock from LCB amplification (PCR) was realized and resulted in receiving of product of c.a. 510 bp. Then PCR product were subsequently ligated into pGem®-T Easy vector, cloned and sequenced (28). Constructed phylogenetic tree is presented in fig. 8.

It was reported that received sequences were closely related (92-97%) to representatives of genera *Methylocaldum*, *Methylosinus*, *Methylobacter* and *Methylocystis*. Representatives of *Methylocystis* were earlier stated to be present in paddy soil and landfill land cover (fig. 8).

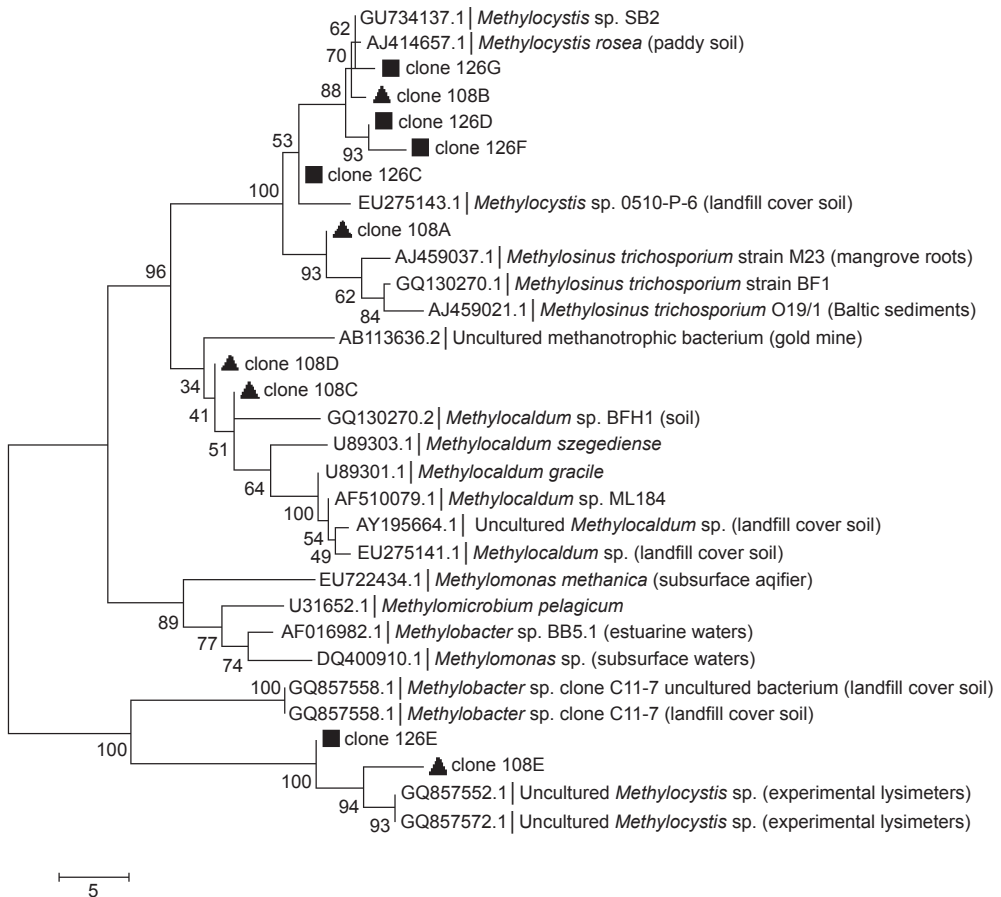


Fig. 8. Phylogenetic tree of bacterial amplicons

Source: Pytlak et al., 2012 (28)

Methylosinus trichosporium was noted in mangrove roots and Baltic sediments, whereas *Methylocaldum* bacteria are typical for soil environment. *Methylobacter* has representatives in such habitats as: landfill cover soil and estuarine waters.

Moreover, presented results revealed that cultivation-susceptible methanotrophic community of the LCB coal-bed rocks consists mostly of bacteria capable of resting stage formation, which could be a logical explanation of their presence in the severe, moisture and oxygen-depleted conditions of the coal-bed (28). However, so far the majority of studies were limited to aquatic habitats, e.g. Kotelnikova and

Pedersen (22) noted *Methylosinus* and *Methylocystis* species at the depth of 400 m, in igneous granitic rock aquifer at Äspö (Sweden), and representatives of the same genera were enriched from groundwater sandy aquifers in U.S. by Bowman et al. (2).

Further identification of MBC towards two methanotrophic types were realized by FISH analyzes. The combination of oligonucleotide probes Mg84 and Mg705 (coupled to Cy3) with Ma450 (marked with Cy5) allowed parallel detection of Type I and Type II of methanotrophs in enrichment cultures (fig. 9).

Type I cells were represented by short rods, 1–2 μm long and 0.7–1 μm wide, quite uniform in shape and size. Type II, less abundant, displayed two morphology shapes: straight (1 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$) and curved bacilli (0.5 $\times$ 2 μm).

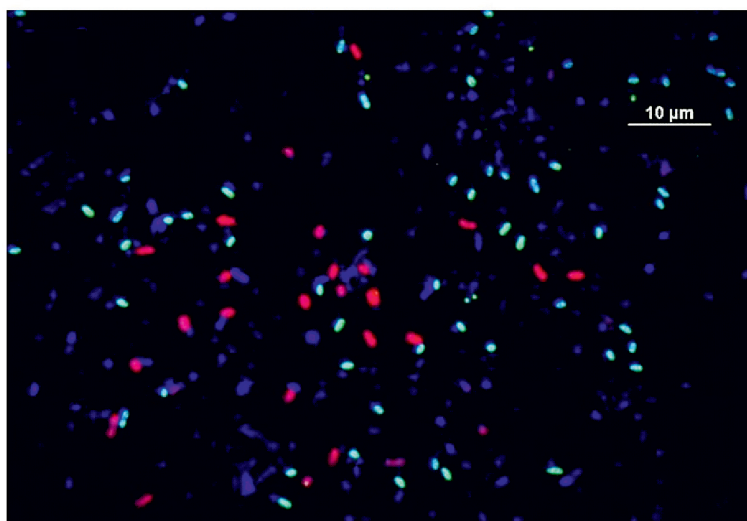


Fig. 9. Type I (green colour) and Type II (red colour) of methanotrophic bacteria in a coal mine rocks
Source: Stepniewska et al., 2013 (37)

Indicated differences in MBC morphology undoubtedly result from the pleomorphic character of the observed bacteria. As reported by Trotsenko et al. (43) pleomorphism is a common feature of many methanotrophic species, e.g., belonging to genera *Methylocaldum* and *Methylocystis* or may result from the environment in which the bacteria are grown.

Summary

Methanotrophic bacteria are ubiquitous and present wherever stable methane emissions take place it should come as no surprise that such microorganisms were detected in the coal-bed rocks. Consequently, results presented in the current work

indicate that subsurface environments should receive much more attention since their microbial inhabitants may play an important role in biogeochemical carbon cycling. MB inhabiting the coalbed rocks may be one of the factors responsible for CH_4 removal from Carboniferous formations.

It was demonstrated that coal-bed rock surrounding seams 382 in the Lublin Coal Basin are habitats of methanotrophic bacteria. Methanotrophic activity of the coal-bed rocks amounted $0.906 \mu\text{M CH}_4 \text{ g}^{-1} \cdot \text{day}^{-1}$. Detected MB, revealing high similarity of *pmoA* sequences to the genera of *Methylocistis*, *Methylosinus* and *Methylocaldum*, can be enriched from the coal-bed.

Presented results provide also a new knowledge about nutrient uptake by MBC under both conventional culture on solid medium as during salt stress. Standard microbial growth on NMS medium resulted on rather slow consumption of trace elements from the medium. What is interesting not dominated in the medium elements were consumed firstly and in the greatest quantities by MBC. Taking into account time of the experiment, we found that the highest trace elements consumption (exceeding 80%) by MBC took a place in relation to Fe and Mn, when its concentrations were reduced from 0.27 to $0.046 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ and 0.45 - $0.078 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, respectively. After that, Cu loss by 69.23% was registered. Third position in terms of element consumption by MBC coincided with 50% Ni loss. Then, Mg decrease (on average 28%) with respect to its initial value was noted. Analogically, consumption of Zn (27.94%) was stated. Potassium, dominated macroelement in NMS decreased after 45 hours by 23.3% compared to baseline levels. Similarly, by 23.14% decline of phosphorus was noted. Nearly 20% decrease was recorded in regards to Na, whereas Ca concentration was diminished by 10.37%.

It was also proved that presence of 2% NaCl in the medium modified the nutritional requirements of methanotrophic bacteria. Under salt stress condition much greater uptake (in relation to standard growth) of potassium in the amount of $90.51 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, magnesium on the level of $11.35 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ and copper on the level of $0.103 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ were noted. In the case of the other trace elements in the salinity conditions there was no difference in their uptake by methanotrophic bacteria in comparison with standard procedure of culture growth on NMS.

Acknowledgments

Authors would like to thank our technical assistants: Renata Matczuk and Anna Sochaczewska for assistance in laboratory and control of MBC growth in bioreactors.

METHANOTROPHIC BACTERIA FROM COAL MINE ROCK – CHARACTERISTICS, FUNCTIONS AND NUTRIENTS UPTAKE

Abstract

Methanotrophic bacteria are ubiquitous in any environment where methane is present thus it is no surprise that this group of microorganisms inhabit the coal mine rocks. Results presented in the current paper clearly indicate that the underground environment (including mines) should deserve much more attention because its colonizing microorganisms play a significant role in the biogeochemical carbon cycle.

The Carboniferous sedimentary rock (clay-stone gray, taken from a depth of 914.4 m below ground level) originating from Lublin Coal Basin (LCB) was investigated. Growth of Methanotrophic Bacteria Consortium (MBC), colonizing LCB rocks under laboratory conditions were performed on nitrate minimal salt (NMS), recommended for the growth of this microorganisms group, in bioreactors BIostat A Plus (Sartorius) at following conditions: 10% CH₄, 30°C, 160 rpm by 45 hours.

At the beginning of the experiment, freshly prepared NMS was analyzed as regards the content of: Mn, Cu, Fe, Zn, Ni, K, Mg, Ca, Na by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) technique (Z-8200 Hitachi, Japan). FAAS analyses were later repeated after 21, 25 and 45 hours of MBC growth, in order to find trend of elements download from NMS. At the same time, in the second bioreactor MBC growth on NMS with 2% NaCl addition – as a hypo-osmotic stress factor was prepared. FAAS analyses were analogically repeated as described above.

In order to be absolutely sure, that investigated bacteria belong to MBC methanotrophic activity (MA) of the coal material was determined. Then DNA isolation and PCR using primers specific for methanotrophs and based on diversity of *pmoA* gene were performed. Finally, received PCR products were sequenced.

Our results, clearly demonstrated that Carboniferous sedimentary rock is inhabited by MBC what was confirmed by high AM level amounting 0.906 μM CH₄ g⁻¹·day⁻¹. It was also reported that received sequences were closely related (92-97%) to representatives of genera *Methylocaldum* (Type I), *Methylosinus* and *Methylocystis* (Type II).

Presented results provide also a new knowledge about nutrient uptake by MBC under both conventional culture on solid medium as during salt stress. Standard microbial growth procedure on NMS medium resulted on rather slow consumption of trace elements from the medium. What is interesting not dominated in the medium elements were consumed firstly and in the greatest quantities by MBC. We found that the highest trace elements consumption (exceeding 80%) by MBC took a place in relation to Fe and Mn, when its concentrations were reduced from 0.27 to 0.046 mg·l⁻¹ and 0.45-0.078 mg·l⁻¹, respectively. Later, Cu loss by 69.23% was registered. Third position in terms of element consumption by MBC coincided with 50% Ni loss. Then, Mg and Zn decrease (on average 28%) with respect to their

initial values were noted. Potassium, dominated macroelement in NMS decreased by 23.3% compared to baseline levels. Analogically, by 23.14% decline of phosphorus was observed.

It was also proved that presence of 2% NaCl in the medium strongly modified the nutritional requirements of MBC. Under salt stress condition much greater uptake (in relation to standard growth) of K in the amount of $90.51 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, Mg on the level of $11.35 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ and Cu on the level of 0.103 copper were noted. In the case of the other trace elements in the salinity conditions there was no significant difference in their uptake by methanotrophic bacteria in comparison with standard procedure of culture growth on NMS.

In the current paper also literature findings about characteristics of methanotrophic bacteria, its biotechnological potential and trace elements important for methanotrophic bacteria growth are described.

References

1. Boisen A., Arvin E., Broholm K.: Effect of mineral nutrients on the kinetics of methane utilization by methanotrophs. *Biodegradation*, 1993, **4**: 163-170.
2. Bowman J., Jimenez L., Rosario I., Hazen T., Sayler G.: Characterization of the methanotrophic bacterial community present in a trichloroethylene-contaminated subsurface groundwater site. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1993, **59**: 2380-2387.
3. Bowman J., McCammon S., Skerratt J.: *Methylosphaera hansonii* gen. nov., sp. nov., a psychrophilic, group I methanotroph from Antarctic marine salinity, meromictic lakes. *Microbiol.*, 1997, **143**: 1451-1459.
4. Conrad R.: Soil microorganisms as controllers of atmospheric trace gases (H_2 , CO, CH_4 , OCS, N_2O , and NO). *Microbiol. Rev.*, 1996, **60**: 609-640.
5. Conk A L.: Physiological and genetic responses of bacteria to osmotic stress. *Microbiol. Rev. Mar.*, 1989, **53**: 121-147.
6. Dalton H.: The Leeuwenhoek lecture 2000. The natural and unnatural history of methane-oxidizing bacteria. *Philos. T. R. Soc. B*, 2005, **360**: 1207-1222.
7. Dedysh S., Dunfield P., Derakshani M., Stubner S., Heyer J., Liesack W.: Differential detection of type II methanotrophic bacteria in acidic peatlands using newly developed 16S rRNA-targeted fluorescent oligonucleotide probes. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 2003, **43**: 299-308.
8. Diekert G., Konheiser U., Piechulla K., Thauerr K.: Nickel requirement and Factor F₄₃₀ content of methanogenic bacteria. *J. Bacteriol.*, 1981, **148**: 459-464.
9. Ellefson W., Whitman W., Wolfer S.: Nickel containing factor FdZ0: chromophore of the methylreductase of *Methanobacterium*. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 1982, **79**: 3707-3710.
10. Eller G., Stubner S., Frenzel P.: Group-specific 16S rRNA targeted probes for the detection of type I and type II methanotrophs by fluorescence in situ hybridisation. *FEMS Microbiol. Lett.*, 2001, **198**: 91-97.
11. Fierer N., Schimel J., Holden P.: Influence of drying-rewetting frequency on soil bacterial community structure. *Microb. Ecol.*, 2003, **45**: 63-71.

12. Graham J., Wilkinson B.: *Staphylococcus aureus* osmoregulation: roles for choline, glycine betaine, proline, and taurine. J. Bacteriol., 1992, **174**: 2711-2716.
13. Gründling A.: Potassium uptake systems in *Staphylococcus aureus*: New stories about ancient systems. mBio, 2013, **4**: doi:10.1128/mBio.00784-13.
14. Hakemian A., Kondapalli K., Telser J., Hoffman B., Stemmler T., Rosenzweig A.: The metal centers of the particulate methane monooxygenase from *Methylosinus trichosporium* OB3b. Biochem., 2008, **47**: 6793-6801.
15. Hanson R., Hanson T.: Methanotrophic bacteria. Microbiol. Mol. Biol. R., 1996, **60**: 439-471.
16. Henckel T., Friedrich M., Conrad R.: Molecular analyses of the methane-oxidizing microbial community in rice field soil by targeting the genes of the 16S rRNA, particulate methane monooxygenase, and methanol dehydrogenase. Appl. Environ. Microbiol., 1999, **60**: 1980-1990.
17. Heyer J., Berger U., Hardt M., Dunfield P.: *Methylohalobius crimeensis* gen. nov., sp. nov., a moderately halophilic, methanotrophic bacterium isolated from hypersaline lakes of Crimea. Int. J. Syst. Evol. Micr., 2005, **55**: 1817-1826.
18. Hmiel S., Snavely M., Florer J., Maguire M., Miller C.: Magnesium transport in *Salmonella typhimurium*: genetic characterization and cloning of three magnesium transport loci. J. Bacteriol., 1989, **171**: 4742-4751.
19. Jacobson F., Pistorius A., Ferkas D., DeGrip W., Hansson W., Sjölin L., Neutze R.: pH dependence of copper geometry, reduction potential and nitrate affinity to nitrite reductase. J. Biol. Chem., 2007, **282**: 6347-6355.
20. Jarrel K., Kalmokoff M.: Nutritional requirements of methanogenic archaeobacteria. Can. J. Microbiol., 1988, **34**: 557-576.
21. Kotarba M., Clayton J.: A stable carbon isotope and biological marker study of Polish bituminous coals and carbonaceous shales. Int. J. Coal Geol., 2003, **55**: 73-94.
22. Kotelnikova S., Pedersen K.: Evidence for methanogenic *Archaea* and homoacetogenic Bacteria in deep granitic rock aquifers. FEMS Microbiol. Rev., 1997, **20**: 327-339.
23. Lieberman R., Rosenzweig A.: Biological methane oxidation: regulation, biochemistry and active site structure of particulate methane monooxygenase. Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol., 2004, **39**: 147-164.
24. Liebner S., Rublack K., Stuehrmann T., Wagner D.: Diversity of aerobic methanotrophic bacteria in a permafrost active layer soil of the Lena Delta, Siberia. Microb. Ecol., 2009, **57**: 25-35.
25. Morton J., Hayes K., Semrau J.: Effect of copper speciation on whole-cell soluble methane monooxygenase activity in *Methylosinus trichosporium* OB3b. Appl. Environ. Saf., 2000, **66**: 1730-1733.
26. Nei M., Gojobori T.: Simple methods for estimating the numbers of synonymous and nonsynonymous nucleotide substitutions. Mol. Biol. Evol., 1986, **3**: 418-426.
27. Pytlak A.: Aktywność metanotroficzna i identyfikacja metanotrofów zasiedlających skały przywęglowe w różnych wyrobiskach górniczych kopalni Bogdanka. PhD thesis, The John Paul II Catholic University of Lublin, Poland, 2011.
28. Pytlak A., Kuźniar A., Stępniewska Z.: *pmoA* based detection of methanotrophic bacteria in coal-bed rocks of the Lublin Coal Basin. Acta Agrop., 2012, **19**: 403-413.

29. Rahalkar M., Bussmann I., Schink B.: *Methylosoma difficile* gen. nov., sp. nov., a novel methanotroph enriched from gradient cultivation from littoral sediment of Lake Constance. *Int. J. Syst. Evol. Micr.*, 2007, **57**: 1073-1080.
30. Saitou N., Nei M.: The neighbor-joining method: A new method for reconstructing phylogenetic trees. *Mol. Biol. Evol.*, 1987, **4**: 406-425.
31. Sambrook J., Fritsch E.F., Maniatis T.: *A Laboratory Manual in Molecular Cloning*. Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1989, NY.
32. Semrau J., DiSpirito A., Yoon S.: Methanotrophs and copper. *FEMS Microbiol. Rev.*, 2010, **34**: 496-531.
33. Shaul O.: Magnesium transport and function in plants: the tip of the iceberg. *BioMetals*, 2002, **15**: 309-323.
34. So-Yeon J., Kyung-Suk C., Tae K.: Density-dependent enhancement of methane oxidation activity and growth of *Methylocystis* sp. by a non-methanotrophic bacterium *Sphingopyxis* sp. *Biotechnol. Rep.*, 2014, **4**: 128-133.
35. Stanley S., Prior S., Leak D., Dalton H.: Copper stress underlies the fundamental change in intracellular location of methane monooxygenase in methane-oxidizing organisms: studies in batch and continuous cultures. *Biotechnol. Lett.*, 1983, **5**: 487-492.
36. Stępniewska Z., Pytlak A.: Distribution of methanotrophic activity of carbonaceous rocks from different seams of Bogdanka coal mine. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2008, **17**: 550-554.
37. Stępniewska Z., Pytlak A., Kuźniar A.: Methanotrophic activity in Carboniferous coalbed rocks. *Int. J. Coal Geol.*, 2013, **106**: 1-10.
38. Stępniewska Z., Pytlak A., Kuźniar A.: Distribution of the methanotrophic bacteria in Western part of the Upper Silesian Coal Basin (Borynia-Zofiówka and Budryk coal mines). *Int. J. Coal Geol.*, 2014, **130**: 70-78.
39. Stępniewska Z., Szmagara A., Stefaniak E.: Optimization of environmental parameters conducive to methane oxidation with coal mine dump rock. *Environ. Prot. Eng.*, 2004, **30**: 133-137.
40. Stępniewska Z., Wolińska A., Sochaczewska A., Matczuk R.: Nutritional requirements of methanotrophic bacteria from coal mine rocks. XII International Symposium Trace elements in the environment. 17-19.11.2014, Puławy, Poland. Book of abstracts, pp. 124-125.
41. Szafranek-Nakoneczna A., Bennicelli R.: Ability of peat soil to oxidize methane and affect temperature and layer deposition. *Pol. J. Environ. Stud.*, 2009, **19**: 805-810.
42. Szafranek-Nakoneczna A., Stępniewska Z., Wołoszyn A., Ciepielski J.: Methanotrophs responsible for methane oxidation in natural peats from Polesie Lubelskie Region. *Acta Agrop.*, 2012, **19**: 181-193.
43. Trotsenko Y., Medvedkova K., Khmilnina V., Eshinimayev B.: Thermophilic and thermotolerant aerobic methanotrophs. *Microbiology*, 2009, **78**: 387-401.
44. Uzl, Rasche M., Townsend T., Ogram A., Lindner A.: Characterization of methanogenic and methanotrophic assemblages in landfill samples. *Proc. Royal Soc. London B*. 2003, **270**: 202-205.
45. Whittenbury R., Davies S., Davey J.: Exospores and cysts formed by methane-utilizing bacteria. *J. Gen. Microbiol.*, 1970, **61**: 219-226.

46. Vigliotta G., Nutricati E., Carata E., Tredici S., De Stefano M., Pontieri P., Massardo D., Prati M., De Bellis L., Alifano P.: *Clonothrix fusca* Roze 1896, a filamentous, sheathed, methanotrophic *g-Proteobacterium*. Appl. Environ. Microbiol., 2007, **73**: 3556-3565.
 47. Zhang X., Xu S., Li C., Zhao L., Feng H., Yue G., Ren Z., Cheng G.: The soil/carbon nitrogen ratio and moisture effect microbial community structures in alkaline permafrost-affected soils with different vegetation types on the Tibetan plateau. Res. Microbiol., 2014, **2**: 128-139.
 48. Zhang Z., Gentile T., Migdall A., Datla R.: Transmittance measurements for filters of optical density between one and ten. Appl. Opt., 1997, **36**: 8889-8895.
-

Adres do korespondencji:

dr Agnieszka Wolińska
Katedra Biochemii i Chemii Środowiska
Katolicki Uniwersytet Lubelski Jana Pawła II
ul. Konstantynów 1 I
20-708 Lublin
tel.: (81) 45 45 460
e-mail: awolin@kul.pl

W serii wydawniczej „RAPORTY PIB”, a od 2007 r. „STUDIA I RAPORTY IUNG-PIB” ukazały się następujące pozycje:

1. *Wybrane aspekty agrochemicznych badań gleby*. Puławy, 2006.
2. *Zasady wprowadzania nawozów do obrotu*. Puławy, 2006.
3. *Regionalne zróżnicowanie produkcji rolniczej w Polsce*. Puławy, 2006.
4. *Monitoring skutków środowiskowych planu rozwoju obszarów wiejskich*. Puławy, 2007.
5. *Sprawdzenie przydatności wskaźników do oceny zrównoważonego gospodarowania zasobami środowiska rolniczego w wybranych gospodarstwach, gminach i województwach*. Puławy, 2007.
6. *Możliwości rozwoju rolnictwa ekologicznego w Polsce*. Puławy, 2007.
7. *Współczesne uwarunkowania organizacji produkcji w gospodarstwach rolniczych*. Puławy, 2007.
8. *Efektywne i bezpieczne metody regulacji zachwaszczenia, nawożenia i uprawy roli*. Puławy, 2007.
9. *Wybrane elementy technologii produkcji roślinnej*. Puławy, 2007.
10. *Problem erozji gleb w procesie przemian strukturalnych na obszarach wiejskich*. Puławy, 2008.
11. *Uprawa roślin energetycznych a wykorzystanie rolniczej przestrzeni produkcyjnej w Polsce*. Puławy, 2008.
12. *Wybrane zagadnienia systemów informacji przestrzennej i obszarów problemowych rolnictwa w Polsce*. Puławy, 2008.
13. *Tworzenie postępu biologicznego w hodowli tytoniu i chmielu*. Puławy, 2008.
14. *Kierunki zmian w produkcji roślinnej w Polsce do roku 2020*. Puławy, 2009.
15. *Wybrane elementy regionalnego zróżnicowania rolnictwa w Polsce*. Puławy, 2009.
16. *Systemy wspomagania decyzji w zrównoważonej produkcji roślinnej*. Puławy, 2009.
17. *Stan i kierunki zmian w produkcji rolniczej (wybrane zagadnienia)*. Puławy, 2009.
18. *Produkcyjne i środowiskowe aspekty współczesnych metod nawożenia i regulacji zachwaszczenia*. Puławy, 2009.
19. *Oddziaływanie rolnictwa na środowisko przyrodnicze w warunkach zmian klimatu*. Puławy, 2010.
20. *Ocena zrównoważenia gospodarowania zasobami środowiska rolniczego w wybranych gospodarstwach, gminach, powiatach i województwach*. Puławy, 2010.
21. *Możliwości rozwoju obszarów problemowych rolnictwa (OPR) w świetle PROW 2007–2013*. Puławy, 2010.
22. *Możliwości rozwoju gospodarstw o różnych kierunkach produkcji rolniczej w Polsce*. Puławy, 2010.
23. *Związki fitogeniczne jako naturalna alternatywa antybiotykowych promotorów wzrostu*. Puławy, 2010.
24. *Wybrane aspekty przemian strukturalnych na obszarach wiejskich*. Puławy, 2010.
25. *Stan obecny i perspektywy nawożenia roślin w Polsce w aspekcie regulacji prawnych*. Puławy, 2010.
26. *Stan obecny i perspektywy rozwoju rolnictwa ekologicznego w Polsce*. Puławy, 2010.
- 27(1). *Środowiskowe skutki działalności rolniczej i wdrażania PROW na obszarach problemowych rolnictwa*. Puławy, 2011.

- 28(2).** *Techniki i technologie stosowane w produkcji roślinnej a środowisko przyrodnicze.* Puławy, 2012.
- 29(3).** *Problemy zrównoważonego gospodarowania w produkcji rolniczej.* Puławy, 2012.
- 30(4).** *Doskonalenie integrowanych technologii produkcji zbóż jarych i roślin pastewnych ze szczególnym uwzględnieniem początkowych elementów agrotechniki.* Puławy, 2012.
- 31(5).** *Rola badań naukowych w kształtowaniu postępu w produkcji chmielu i tytoniu.* Puławy, 2012.
- 32(6).** *Wybrane aspekty zrównoważonego rozwoju i specjalizacji gospodarstw rolniczych.* Puławy, 2013
- 33(7).** *Działalność Instytutu Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa-PIB w Puławach w zakresie wspierania doradztwa i praktyki rolniczej.* Puławy, 2013.
- 34(8).** *Problemy gospodarki nawozowej w Polsce.* Puławy, 2013.
- 35(9).** *Zagrożenia dla prawidłowego funkcjonowania gleb użytkowanych rolniczo – wybrane zagadnienia.* Puławy, 2013.
- 36(10).** *Zmiany w technologiach produkcji roślinnej – oceny i wpływ na środowisko rolnicze.* Puławy, 2014.
- 37(11).** *Dobre praktyki w nawożeniu.* Puławy, 2014.
- 38(12).** *Jakość informacji w systemach wspomagania decyzji.* Puławy, 2014.
- 39(13).** *Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii pochodzenia rolniczego i ich wpływ na środowisko.* Puławy, 2014.
- 40(14).** *Wybrane problemy rolnictwa polskiego z uwzględnieniem stanu jego zrównoważenia.* Puławy, 2014.
- 41(15).** *Technologie produkcji zbóż i roślin pastewnych warunkujące wysoki plon i dobrą jakość.* Puławy, 2014.
- 42(16).** *Podstawy nowoczesnego doradztwa nawozowego w Polsce.* Puławy, 2015.
- 43(17).** *Wybrane problemy produkcji rolniczej z uwzględnieniem aspektu dóbr publicznych.* Puławy, 2015.
- 44(18).** *Wybrane zagadnienia produkcji roślinnej w Polsce.* Puławy, 2015.
- 45(19).** *Kształtowanie żyzności gleby.* Puławy, 2015.

WSKAZÓWKI DLA AUTORÓW

W serii wydawniczej „STUDIA I RAPORTY IUNG-PIB” publikowane są recenzowane prace z zakresu agronomii oraz ochrony i kształtowania środowiska rolniczego, wykonane w ramach zadań programów wieloletnich pn. „Kształtowanie środowiska rolniczego Polski oraz zrównoważony rozwój produkcji rolniczej” (2005-2010) oraz „Wspieranie działań w zakresie kształtowania środowiska rolniczego i zrównoważonego rozwoju produkcji rolniczej w Polsce” (2011-2015). W zeszytach problemowych o charakterze monografii, wydawanych w ramach tej serii, mogą być zamieszczane również prace autorów spoza IUNG-PIB, które merytorycznie mieszczą się w tematyce zadań programu wieloletniego. **Publikowane są prace problemowe, głównie mające charakter przeglądowy, z podkreśleniem znaczenia omawianych zagadnień dla rolnictwa polskiego.**

Wydruk tekstu do recenzji:

czcionka 12 p., z odstępem 1,5-wierszowym.

Przygotowanie do druku:

- tekst i tabele w programie Word, wersja 6.0 lub wyższa
- czcionka – Times New Roman
- układ pracy: słowa kluczowe, wstęp, wyniki i dyskusja bądź omówienie wyników, podsumowanie lub wnioski, literatura

tekst

- czcionka – 11 p. (spis pozycji literatury – 9 p.)
- wcięcie akapitowe – 0,5 cm

tabele

- podział na wiersze i kolumny (z funkcji tworzenia tabel)
- szerokość dokładnie 13 cm (tabele w pionie) lub 19 cm (tabele w poziomie)
- czcionka 9 p., pojedyncze odstępy międzywierszowe
- pod tabelą przypis ze wskazaniem źródła danych (autorstwa)

rysunki

- czarno-białe
- wykresy w programie Word lub Excel
- wymiary w zakresie 13 cm × 19 cm
- w podpisach czcionka 9 p.
- na płycie lub innym nośniku w oddzielnych plikach
- pod rysunkiem przypis ze wskazaniem źródła danych (autorstwa)

jednostki miary

- system SI
- jednostki zapisywać potęgowo (np. t·ha⁻¹)

literatura

- spis literatury na końcu pracy w układzie alfabetycznym wg nazwisk autorów, w kolejności: nazwisko (pismo rozstrzelone), pierwsza litera imienia, tytuł pracy, miejsce publikacji: tytuł wydawnictwa (wg ogólnie przyjętych skrótów tytułów czasopism), rok, numer (pismo pogrubione), strony,
- cytowanie w tekście – jako numer pozycji ze spisu literatury (w nawiasach okrągłych) lub dodatkowo z nazwiskiem autora (pismo rozstrzelone).

Pracę do recenzji należy złożyć w 1 egzemplarzu. Po recenzji oryginalny egzemplarz recenzowany złożyć/przesłać do Redakcji, a ostateczną wersję pracy, uwzględniającą uwagi recenzenta i redaktora, przesłać e-mailem.

Dane kontaktowe:

mgr Ewa Decka-Cywińska

Dział Upowszechniania i Wydawnictw IUNG-PIB

ul. Czartoryskich 8, 24-100 Puławy

e-mail: edeka@iung.pulawy.pl