

Anna Karczewska*, **Adam Bogda***, **Magdalena Wolszczak***,
Bernard Gałka*, **Katarzyna Szopka***, **Cezary Kabała***

MIEDŹ, OŁÓW I CYNK W GLEBACH PRZEMYSŁOWEJ CZĘŚCI OSIEDLA RÓŻANKA WE WROCŁAWIU

COPPER, LEAD, AND ZINC IN SOILS WITHIN THE INDUSTRIAL PART OF RÓŻANKA DISTRICT IN WROCŁAW

Słowa kluczowe: gleby urbanoziemne, metale, zanieczyszczenie.

Key words: Urban soils, metals, contamination.

The concentrations of Cu, Pb and Zn in soil layers 0–10 cm and 30–40 cm were examined in two localities representative for industrial quarters in northern Wrocław, in the vicinity of Wrozamet plant and Hammilton logistic center that replaced former military zone. Concentrations of those elements were in the broad ranges: 3.5–465 mg/kg Cu, 11.5–107 mg/kg Pb and 11–380 mg/kg Zn. Only one of 20 sites examined did not fulfill the requirements of Polish soil quality standards for urban areas. In most of sites, metal concentrations apparently depended on soil texture. It was found, however, that soil samples representing the layer 0–10 cm did not contain significantly higher concentrations of metals than those taken from the layer 30–40 cm. This effect may be explained by anthropogenic origin of soils, developed from mixed material, with destroyed sequence of soil horizons.

1. WPROWADZENIE

Problem zanieczyszczenia gleb urbanoziemnych stanowi w ostatnich latach przedmiot licznych prac badawczych. W dużych miastach Polski przeprowadzono m.in. kompleksowe rozpoznanie zawartości metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleb. Rozpoznanie to ma przede wszystkim charakter monitoringowy [Pasieczna i in. 2003]. W różnych kra-

* **Prof. dr hab. Anna Karczewska**; **Prof. dr hab. Adam Bogda**; **mgr inż. Magdalena Wolszczak**; **dr inż. Bernard Gałka**; **dr inż. Katarzyna Szopka**; **dr hab. Cezary Kabała** **prof. UP – Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław; tel.: 71 320 56 39; e-mail: anna.karczewska@up.wroc.pl**

jach liczni autorzy prowadzili badania nad zanieczyszczeniem metalami gleb w miejscowościach o zróżnicowanej liczbie mieszkańców, pozostających pod różnym wpływem emisji przemysłowych [Carey i in. 1980; Chon i in. 1995; Chen i in. 1997; Kelly i in. 1996; Madrid i in. 2002, 2006; Biasioli i in. 2006]. Wiele szczegółowych badań poświęconych wpływowi różnych czynników na nagromadzenie metali ciężkich w glebach miejskich przeprowadzono także w Polsce [Czarnowska i Gworek 1991; Czarnowska 1997; Dąbkowska-Naskręt i Różański 2002; Biernacka i in. 2006 Kabała i Chodak 2002; Kabała i in. 2009].

Większość doniesień wskazuje na duże lokalne zróżnicowanie zanieczyszczenia gleb urbanoziemnych, co przypisywać należy różnym mechanizmom, m.in. wpływowi emisji motoryzacyjnych, stosowaniu farb i tynków zawierających metale ciężkie, emisjom przemysłowym, a wreszcie sytuowaniu miast na terenach poprzemysłowych i wykorzystywaniu różnych materiałów i odpadów budowlanych do niwelacji i zagospodarowania terenu [Carey i in. 1980, Kelly i in. 1996, Kabała i in. 2009].

Zagadnienie zanieczyszczenia metalami gleb miejskich pozostaje jednak stale na etapie wstępnego rozpoznania i wymaga szczegółowych badań, poświęconych m.in. uwarunkowaniom i skutkom lokalnego zróżnicowania stanu zanieczyszczenia.

Celem niniejszej pracy było przebadanie lokalnej zmienności zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi na terenach nieużytków położonych w północnej, przemysłowej dzielnicy Wrocławia – Różanka.

2. MATERIAŁ I METODY

Badano zawartość miedzi (Cu), ołowiu (Pb) i cynku (Zn) w glebach, w warstwie 0–10 cm oraz 30–40 cm, w dwóch lokalizacjach reprezentujących tereny przemysłowe północnej części Wrocławia:

- w sąsiedztwie zakładów Wrozamet-Mastercook (obiekt A),
- w rejonie centrum logistycznego Hammlilton, zajmującego teren po dawnej jednostce wojskowej (obiekt B).

Próbki gleb pobrano w 20 punktach, po 10 w każdym z obiektów. Punkty poboru próbek były rozproszone na badanych obszarach i oddalone od siebie o 20–100 m. W zgromadzonym materiale oznaczono skład granulometryczny oraz podstawowe właściwości chemiczne i fizykochemiczne gleb: zawartość węgla organicznego C org., pH w roztworze 1 mol/dm³ KCl oraz całkowitą pojemność sorpcyjną T (CEC). Analizy wykonano stosując metody standardowe, przyjęte w badaniach gleboznawczych [Ostrowska i in. 1991]. Całkowitą zawartość Cu, Pb i Zn w próbkach oznaczono metodą płomieniową AAS, po mineralizacji mikrofalowej próbek w mieszaninie stężonych kwasów HNO₃ + HCl: 3+1.

Wyniki poddano analizie statystycznej, porównując zawartości poszczególnych metali między obiektami A i B, a także między próbkami z dwóch głębokości: 0–10 cm oraz 30–40 cm.

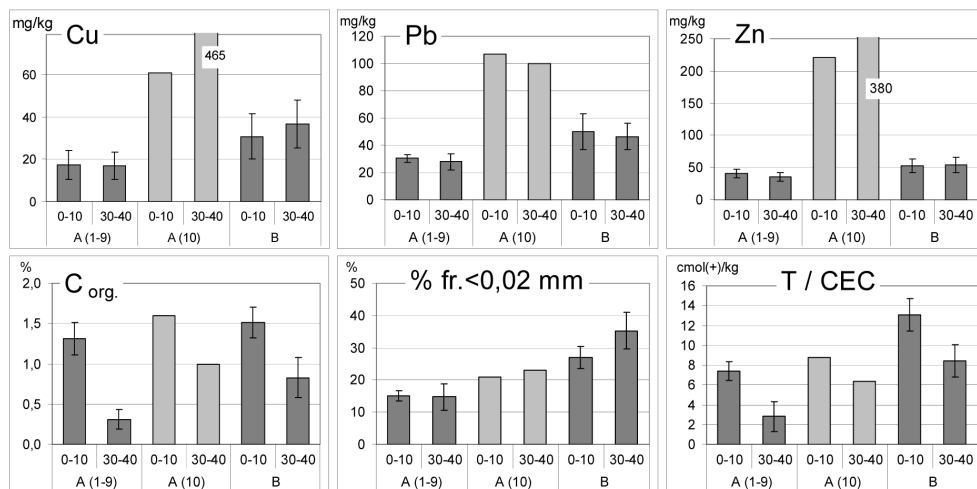
Poszukiwano korelacji między zawartością metali w badanych glebach a podstawowymi właściwościami tych gleb, wykorzystując w tym celu metodę regresji prostej. Obliczenia wykonane zostały z wykorzystaniem programu Statistica 9.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Gleby obiektu A charakteryzował znacznie lżejszy skład granulometryczny niż gleby obiektu B. W większości punktów obiektu A dominowały piaski gliniaste, gleby obiektu B natomiast wykazywały najczęściej skład glin lekkich. Średnia zawartość frakcji $<0,02$ mm i $<0,002$ mm w glebach obiektu A wynosiła odpowiednio: 16% i 4%, a w glebach obiektu B: 31% i 11%. Badane gleby różniły się także pod względem odczynu, wartość pH dla obiektu A mieściła się w zakresie: 4,3–6,1 (średnio: 4,69), a dla obiektu B: 4,5–6,7 (średnio: 5,42).

Zawartość pierwiastków metalicznych w glebach charakteryzowało duże zróżnicowanie i mieściła się w szerokich zakresach: 3,5–465 mg/kg Cu, 11,5–107 mg/kg Pb oraz 11–380 mg/kg Zn. Średnie zawartości wymienionych metali w glebach wynosiły odpowiednio: 37, 42 i 59 mg/kg, i były mniejsze niż notowane w glebach dużych miast Europy i świata, a także w glebach miast polskich. Bliższa analiza wyników wskazuje, że w jednym spośród 20 badanych punktów (punkt nr 10 w obiekcie A) zawartość wszystkich metali była znacząco większa od zawartości notowanych w innych punktach. Jednocześnie odczyn gleby w tym punkcie (pH 5,7–6,1) wyraźnie różnił się od wartości typowych dla obiektu A. W punkcie 10, jako jedynym, stwierdzono też przekroczenie standardów jakości gleb dla terenów zurbanizowanych (tj.: przekroczenie wartości: 150/100, 100/100 i 300/350 mg/kg – odpowiednio dla Cu, Pb i Zn w warstwach 0–30 cm / >30 cm) [Rozporządzenie Ministra Środowiska ... 2002]. Punkt ten wyłączono zatem z dalszej analizy statystycznej, traktując go jako punkt wyraźnie odstający od reszty próbek, a przy interpretacji wyników – traktowano go jako odrębny obiekt. Porównanie wyników zawartości Cu, Pb i Zn w pozostałych próbkach pobranych z różnych głębokości w obu obiektach wskazuje, że w warstwie 0–10 cm nie występuje istotnie wyższa zawartość metali niż w warstwie gleby na głębokości 30–40 cm, co ilustruje rysunek 1. Ten brak zależności należy uznać za zjawisko nietypowe, ponieważ zazwyczaj poziomy wierzchnie gleb są bogatsze w metale – co wynika zarówno z ich naturalnej bioakumulacji w poziomach próchnicznych, jak też z akumulacji zanieczyszczeń opadających z powietrza na powierzchnię gleby. Fakt, że poziomy wierzchnie gleb obu badanych obiektów nie są bogatsze w metale w stosunku zawartości metali w głębszych poziomach można wiązać z antropogeniczną genezą gleb, wytworzonych prawdopodobnie z przemieszanych materiałów różnego pochodzenia, o nienaturalnym układzie poziomów genetycznych. Należy jednak podkreślić, że zawartość próchnicy w badanych glebach wykazywała układ typowy dla gleb nieprzekształconych geomechanicznie i była w warstwie powierzchniowej istotnie większa niż w warstwie 30–40 cm (rys. 1).

Analiza statystyczna wykazała, że zawartość metali w badanych glebach jest w głównej mierze uzależniona od właściwości sorpcyjnych gleby, a w szczególności od składu granulometrycznego. Gleby obiektu B charakteryzował znacznie zwięźlejszy skład niż gleby obiektu A, co przejawiało się m.in. w istotnie większej zawartości frakcji <0,02 mm i <0,002 mm oraz w istotnie większej całkowitej pojemności sorpcyjnej (rys. 1). Także zawartość wszystkich badanych metali była w glebach obiektu B istotnie większa niż w glebach obiektu A, co ilustruje rysunek 1.



Rys. 1. Całkowite zawartości Cu, Pb i Zn w glebach obu obiektów oraz parametry ilustrujące podstawowe właściwości tych gleb. Średnie i przedziały ufności ($P=95\%$). A (1–9) – obiekt A, punkty 1–9; A (10) – obiekt A, punkt 10; B (1–10) – obiekt B, punkty 1–10

Fig. 1. Total concentrations of Cu, Pb, and Zn in soils of two localities examined, as well as the basic parameters of soil properties. Mean values and the ranges of confidence ($P=95\%$). A (1–9) – locality A, sites 1–9; A (10) – locality A, site 10; B (1–10) – locality B, sites 1–10

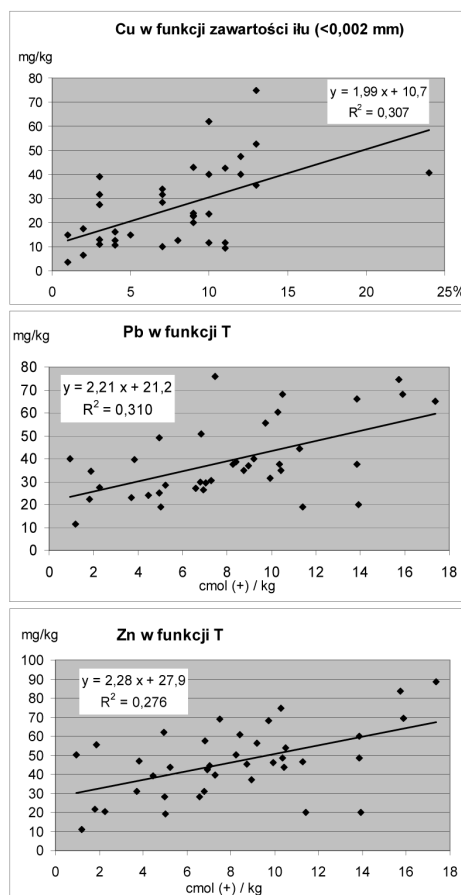
Fakt, że zawartość metali ciężkich w analizowanych glebach (z wyjątkiem zawartości w punkcie 10 w obiekcie A) uwarunkowana jest głównie składem granulometrycznym tych gleb i ich właściwościami sorpcyjnymi, a nie źródłem zanieczyszczenia, potwierdzają obliczone współczynniki korelacji między całkowitą zawartością metali a parametrami charakteryzującymi właściwości gleb. Zawartość Cu w badanych próbkach gleb najsilniej korelowała z zawartością w glebie frakcji ilastej (<0,002 mm), natomiast zawartość Pb i Zn – z całkowitą pojemnością sorpcyjną gleb (tab.1). Dla tych korelacji przedstawiono szczegółowe ilustracje graficzne (rys.2), z uwzględnieniem danych źródłowych dotyczących poszczególnych analizowanych próbek. Uwagę zwraca natomiast brak korelacji (tab.1) między zawartością węgla organicznego w glebie a całkowitą zawartością miedzi, która należy do metali o dużym powinowactwie do substancji organicznej [Kabata-Pendias i Pendias 1999].

Tabela 1. Korelacje między całkowitymi zawartościami metali w glebach i najważniejszymi parametrami charakteryzującymi właściwości tych gleb. Uwzględniono wszystkie punkty z wyjątkiem 10 (A)

Table 1. Correlations between total concentrations of metals in soils and the basic parameters of soil properties. All sites were considered with the exception of site 10 (A)

Parametr		Cu	Pb	Zn
C org., %		–	0,425 **	0,476 **
Udział procentowy frakcji	<0,02 mm	0,436 **	0,344 *	–
	<0,002 mm	0,554 ***	0,393 *	0,354 *
T / CEC		0,513 **	0,567 ***	0,531 ***
pH		0,330 *	–	–

Objaśnienia: Korelacje istotne na poziomie p: <0,001***, <0,01** <0,05*; – brak istotnych korelacji.



Rys. 2. Zależność całkowitych zawartości metali od najważniejszych determinujących je właściwości gleb. Uwzględniono wszystkie punkty z wyjątkiem 10 (A)

Fig. 2. Relationships between total concentrations of metals and crucial soil properties that determine metal concentrations. All sites were considered with the exception of site 10 (A)

Uzyskane wyniki ilustrują złożoność problematyki zanieczyszczenia gleb urbanoziemnych. Nie jest oczywiste, czy brak wzbogacenia w metale wierzchnich, próchnicznych poziomów gleb, wynika ze zróżnicowania i przemieszania materiału stanowiącego skały macierzyste tych gleb, czy też jest skutkiem wymywania metali z wierzchnich warstw do warstw głębszych i do wód podziemnych. Ten aspekt może mieć istotne znaczenie praktyczne i powinien zostać uwzględniony w dalszych pracach poświęconych zanieczyszczeniu gleb terenów miejskich.

Podsumowując, należy stwierdzić, że badane gleby zasadniczo – poza jednym punktem – nie wykazują znacznego zanieczyszczenia metalami ciężkimi, a zawartości Cu, Pb i Zn zarówno w poziomach powierzchniowych, jak i podpowierzchniowych, są uzależnione głównie od składu granulometrycznego i pojemności sorpcyjnej gleb.

4. WNIOSKI

1. Zawartość metali ciężkich w glebach przemysłowej dzielnicy dużego miasta charakteryzuje znaczne lokalne zróżnicowanie.
2. Badane gleby zasadniczo odpowiadają standardom jakości gleb i ziem, choć lokalnie stwierdzono punktowe występowanie znacznego zanieczyszczenia.
3. Całkowite zawartości Cu, Pb oraz Zn w badanych glebach urbanoziemnych są determinowane przede wszystkim składem granulometrycznym tych gleb i ich pojemnością sorpcyjną.
4. Brak wzbogacenia w metale poziomów powierzchniowych gleb w stosunku do poziomów głębszych stanowi zjawisko nietypowe i jest interesującą przesłanką do podjęcia dalszych szczegółowych badań.

PIŚMIENICTWO

- BIASIOLI M., BARBERIS R., AJMONE-MARSAN F. 2006. The influence of a large city on some soil properties and metal content. *Sci. Total Environ.* 356: 154–164.
- BIERNACKA E., BOROWSKI J., MAŁUSZYŃSKA I., MAŁUSZYŃSKI M.J. 2006. Chrom, nikiel i ołów w wierzchniej warstwie gleb aglomeracji warszawskiej. *Przegląd Nauk., Inż. Kształt. Środ.* 15, 2 (34): 41–50.
- CAREY A.E., GOWEN J.A., FOREHAND T.J., TAI H., WIERSMA G.B. 1980. Heavy metal concentrations in soils of five United States Cities, 1972 Urban Soils Monitoring Program. *Pesticides Monitoring Journal* 13: 150–154.
- CHEN T.B., WONG J.W.C., ZHOU H.Y., WONG M.H. 1997. Assessment of trace metal distribution and contamination in surface soils of Hongkong. *Environ. Pollut* 96: 61–68.
- CHON H.T., AHN J.S.G., JUNG M.C. 1995. Metal contamination of soils and dusts in Seoul metropolitan city Korea. *Environmental Geochemistry and Health* 17: 23–37.

- CZARNOWSKA K. 1997. Poziom niektórych metali ciężkich w glebach i liściach drzew miasta Łodzi. *Roczn. Glebozn.* 48, 3/4: 49–61.
- CZARNOWSKA K., GWOREK B. 1991. Stan zanieczyszczenia cynkiem, ołowiem i miedzią gleb Warszawy. *Roczniki Gleboznawcze* 42, 1/2, 49–56.
- DĄBKOWSKA-NASKRĘT H., RÓŻAŃSKI S. 2002. Accumulation of heavy metals and physico-chemical properties of Urbanozems from Bydgoszcz agglomeration. *Chemia Inżyn. Ekol.* 9, 11: 1313–18.
- KABAŁA C., CHODAK T. 2002. *Gleby*. W: Środowisko Wrocławia. Dolnośląska Fundacja Ekorozwoju, Wrocław: 66–73.
- KABAŁA C., CHODAK T., SZERSZEŃ L., KARCZEWSKA A., SZOPKA K., FRĄTCZAK U. 2009. Factors influencing the concentration of heavy metals in soils of allotment gardens in the city of Wrocław, Poland. *Fresenius Env. Bullet.* 18 (7): 1118–1124.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.
- KELLY J., THORNTON I., SIMPSON R. 1996. Urban geochemistry: a study of the influence of anthropogenic activity on the heavy metal content of soils in traditionally industrial and non-industrial areas of Britain. *Applied Geochemistry* 11, 1–3: 363–370.
- MADRID L., DÍAZ-BARRIENTOS E., MADRID F. 2002. Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville. *Chemosphere* 49, 10: 1301–1308.
- MADRID L., DIAZ-BARRIENTOS E., RUIZ-CORTÉS E., REINOSO R., BIASIOLI M., DAVIDSON C.M., DUARTE A.C., GRČMAN H., HOSSACK I., HURSTHOUSE A.S., KRALJ T., LJUNG K., OTABBONG E., RODRIGUES S., URQUHART G.J., AJMONE-MARSAN F. 2006. Variability in concentrations of potentially toxic elements in urban parks from six European cities. *J. Environ. Monit.* 8: 1158–1165.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S., SZCZUBIAŁKA Z. 1991. *Metody analiz i oceny właściwości gleb i roślin – katalog*. Instytut Ochrony Środowiska, Warszawa.
- PASIECZNA A., MAŁECKA J., LIPNIACKA T. 2003. *Atlas zanieczyszczeń gleb miejskich w Polsce*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.** Dz.U. Nr 165, poz. 1359.