



**UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI**

Wydział Budownictwa, Architektury

i Inżynierii Środowiska

**Autoreferat pracy doktorskiej pt.:**

**Zawartość metali ciężkich w glebach użytkowanych rolniczo  
i roślinach w rejonie Huty Miedzi GŁOGÓW**

Wykonanej pod kierunkiem:

Promotor:

dr hab. inż. Michał Drab, prof. UZ

Promotor pomocniczy:

dr inż. Jakub Kostecki

Recenzenci:

prof. dr hab. inż. Józefa Wiater

Politechnika Białostocka, Katedra Technologii i Systemów Inżynierii Środowiska

prof. dr hab. inż. Maria Włodarczyk-Makuła

Politechnika Częstochowska, Katedra Chemii, Technologii Wody i Ścieków

Wydział Infrastruktury i Środowiska

**mgr Marta Skoczylas**

Zielona Góra, 2018

## Spis treści

1. Wstęp .....	3
2. Tezy, cel i zakres badań.....	4
3. Metodyka badań .....	6
3.1. Charakterystyka obiektu badań .....	6
3.2. Pobór próbek .....	6
3.3. Zakres badań .....	8
3.4. Analiza wyników badań .....	9
4. Wyniki badań .....	10
4.1. Charakterystyka gleb .....	10
4.2. Zawartość form ogólnych metali ciężkich w glebach .....	11
4.2.1. Miedź .....	13
4.2.2. Ołów .....	14
4.2.3. Cynk.....	15
4.2.4. Kadm .....	16
4.3. Zawartość form biodostępnych metali ciężkich w glebach .....	17
4.4. Zawartość metali ciężkich w roślinach.....	19
5. Wnioski: .....	24

## 1. Wstęp

Hutnictwo miedziowe zajmuje istotne miejsce w polskiej gospodarce. Rozwój Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego na Dolnym Śląsku, gdzie odkryto najbogatsze złoża miedzi w Europie, przyczynił się do intensywnego wzrostu gospodarczego regionu, ale także doprowadził do wielkoskalowego przekształcenia środowiska przyrodniczego. Bliskość dużych miast i intensywnie użytkowanych dotąd obszarów rolniczych spowodowała szereg niekorzystnych relacji nowo kształtowanej rzeczywistości przemysłowej z tą dotychczasową. Emitowane do atmosfery, zwłaszcza w pierwszych dekadach funkcjonowania kompleksu przemysłowego, pyły metalonośne i gazy przyczyniły się do trwałej degradacji wielu elementów środowiska w najbliższym sąsiedztwie zakładu. Realizowane od szeregu lat przez Hutę Miedzi GŁOGÓW, działania proekologiczne przyczyniły się do znacznego ograniczenia oddziaływania zakładu na środowisko. Modernizacja technologii produkcji miedzi, wprowadzenie skutecznych instalacji odpylających oraz wdrażanie technologii energooszczędnych doprowadziły do zmniejszenia emisji, a w konsekwencji wyraźnej poprawy stanu agrocenoz sąsiadujących z hutą. Obok tych działań, prowadzony jest stały monitoring poszczególnych elementów technicznych zakładu oraz środowiska przyrodniczego. Ten ostatni dotyczy zwłaszcza zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. Pierwiastki z tej grupy, wprowadzone do gleby, nie ulegają biodegradacji, a jedynie biotransformacji i migracji w wyniku procesów zachodzących w środowisku. Mogą się one stać zagrożeniem dla roślin rosnących na glebach oraz dla wód podziemnych będących źródłem wody pitnej, co stanowi bezpośrednio zagrożenie dla ludzi i zwierząt. Rozpoznanie stanu i skutków przekształcenia środowiska w wyniku zachodzących procesów antropopresji jest działaniem bardzo istotnym z punktu widzenia ochrony gleb, wody i powietrza, ale nie jedynym. Bardzo ważne jest także wskazanie mechanizmów translokacji metali ciężkich, oznaczającej transfer wspomnianych pierwiastków w układzie gleba – roślina. Systematyczne badania prowadzone w tym zakresie pozwalają na wyznaczenie izolinii obszarów o przekroczonych standardach jakości, wskazują możliwości wykorzystania roślin rolniczych na określone cele (konsumpcyjne, paszowe, przemysłowe) oraz dają podstawę do planowania działań rekultywacyjnych.

Badania zmienności środowiska wokół Huty Miedzi GŁOGÓW są przedmiotem wieloletniego zainteresowania różnych ośrodków badawczych: w Zielonej Górze, Poznaniu i Wrocławiu. Przeprowadzone we wcześniejszych latach badania obejmowały głównie tereny

rolnicze należące do byłej strefy ochronnej (zlokalizowane na prawo- i lewobrzeżnych terenach rzeki Odry), strefę leśną oraz składowiska odpadów. Dzięki nim stworzono obszerną bazę danych, która stała się punktem wyjścia do opracowania skutecznych metod monitoringu obszaru będącego w najbliższym sąsiedztwie zakładu.

Obecnie prowadzone badania są integralnym uzupełnieniem dotychczasowych prac, pozwalając na określenie następczego efektu emisji pochodzących z początkowych lat funkcjonowania huty (lata 70. i 80. XX w.). Badania te, ukierunkowane na wielokryterialne przedstawienie mechanizmów krążenia zanieczyszczeń w środowisku przyrodniczym, są jednym z zakresów działań inżynierii środowiska i kształtowania środowiska. Umożliwiają prawidłową ocenę lokalnej zmienności zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi jako elementu strefowania użytkowanych rolniczo obszarów w rejonie zakładu. Pozwalają wyznaczyć współczesną izolinę obszarów o nadmiernym zanieczyszczeniu gleb poza granicami byłej strefy ochronnej oraz umożliwiają prawidłowe zakwalifikowanie obecnie prowadzonych upraw na określone cele (konsumpcyjne, paszowe, przemysłowe). Dają asumpt do pogłębienia wiedzy na temat krążenia pierwiastków w antropogenicznie zmienionym środowisku.

## **2. Tezy, cel i zakres badań**

Na podstawie analizy dotychczasowych osiągnięć nauki w zakresie inżynierii środowiska, kształtowania środowiska i innych dyscyplin, a także dokonanej analizy problemów występujących na terenach pobliskich zakładom przemysłu ciężkiego, sformułowano następujące tezy dysertacji doktorskiej:

- Immobilizacja metali ciężkich w glebach zależy od czasu i formy występowania;
- Migracja metali ciężkich w układzie gleba-roślina zależy od właściwości gleby i sposobu jej użytkowania;
- Możliwa jest warunkowa uprawa zbóż na terenach zagrożonych dużą emisją pyłów metalonośnych do atmosfery.

Celem pracy jest ukazanie:

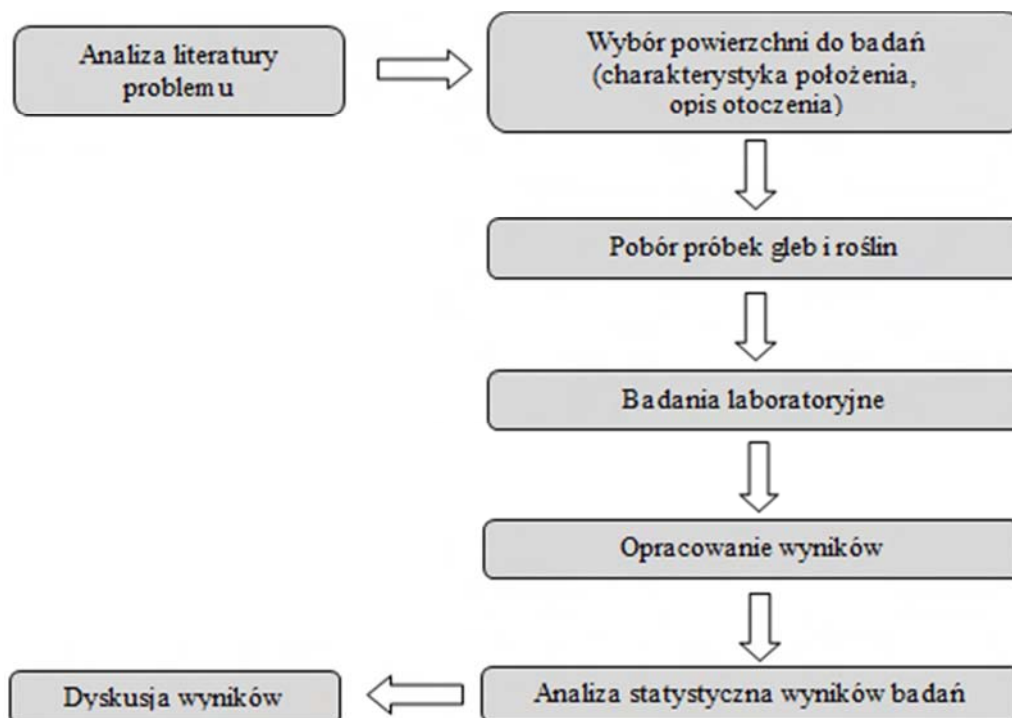
- następczego wpływu dużej emisji pyłów metalonośnych emitowanych przez HM GŁOGÓW do lat 80. XX w. na aktualną zawartość wybranych metali ciężkich w glebach (Cd, Cu, Pb, Zn) i uprawianych na nich roślinach;

- lokalnej zmienności zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi w rejonie objętym emisjami z huty jako elementu strefowania funkcjonalnego tych obszarów;
- wstępnej izolinii współczesnych obszarów o przekroczonych standardach jakości gleb na opisywanym terenie.

Zakres prac obejmuje:

- badania kameralne na temat ryzyka środowiskowego zakładów metalurgicznych;
- charakterystykę obszaru objętego badaniami;
- pobór próbek glebowych i roślinnych do badań;
- oznaczenie podstawowych właściwości fizyczno-chemicznych badanych gleb;
- oznaczenie zawartości metali ciężkich w próbkach gleb i roślin;
- oznaczenie form metali ciężkich w fazie stałej gleby;
- analizę statystyczną wyników badań;
- konfrontację uzyskanych wyników badań z uzyskanymi przez innych badaczy;
- wyciągnięcie wniosków z badań.

Prace prowadzone były zarówno w warunkach polowych (charakterystyka, pobór próbek gleb i roślin), a także w warunkach laboratoryjnych (analiza pobranych próbek gleb i roślin). Na rys. 1 przedstawiono schemat przeprowadzonych prac:



Rys. 1. Zakres prowadzonych prac

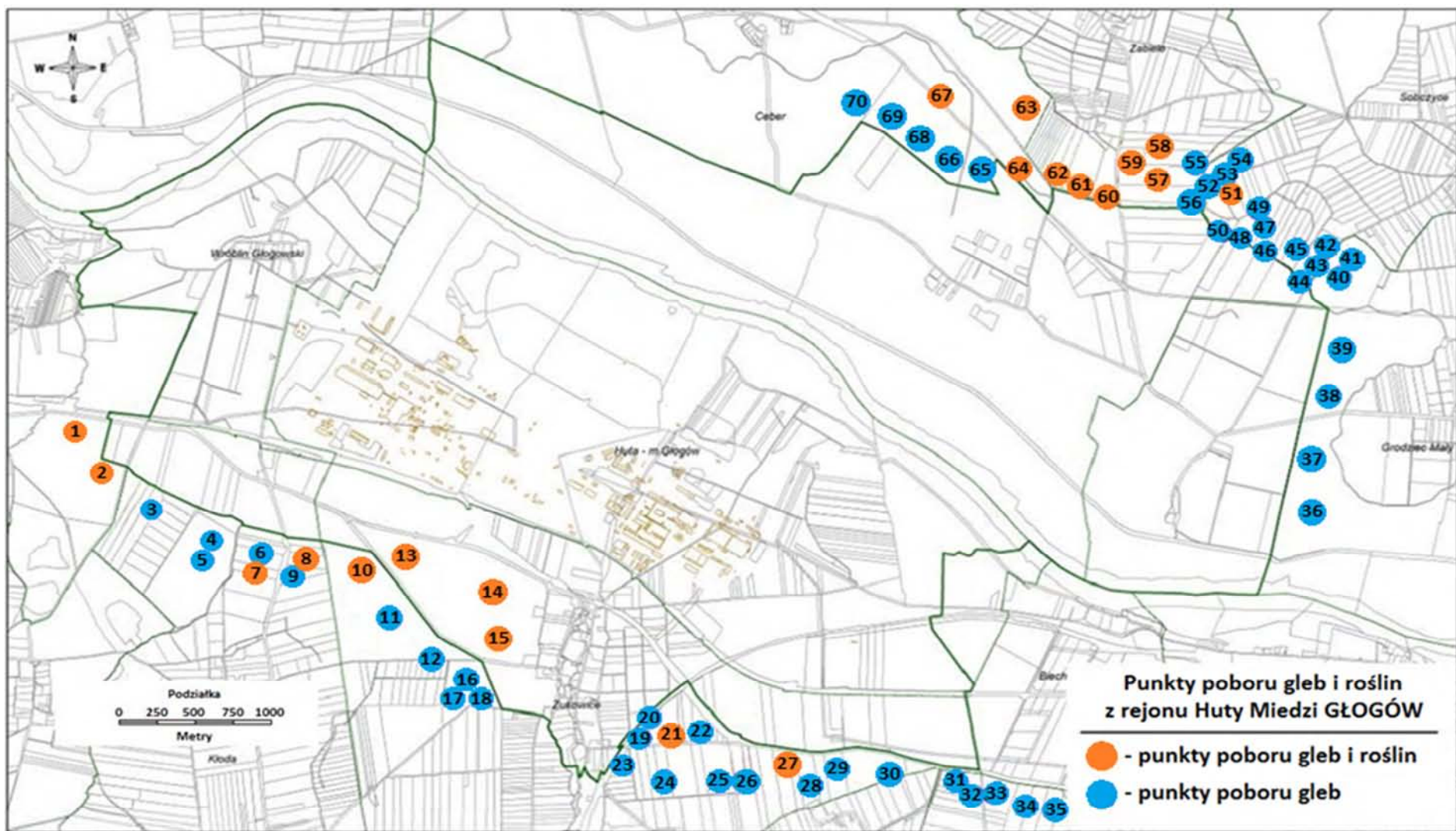
### **3. Metodyka badań**

#### **3.1. Charakterystyka obiektu badań**

Badaniami objęto tereny rolnicze znajdujące się w sąsiedztwie Huty Miedzi GŁOGÓW. Były to grunty orne znajdujące się w zasięgu bezpośredniego oddziaływania emisji gazowych i pyłowych pochodzących z zakładu. W skład obszaru badawczego wchodziły pola uprawne zlokalizowane na prawobrzeżnych i lewobrzeżnych terenach rzeki Odry, znajdujące się na pograniczu oraz w obrębie byłej strefy ochronnej, o łącznej powierzchni przekraczającej 3.100 ha.

#### **3.2. Pobór próbek**

Materiał do badań stanowiły próbki gleb i roślin zbożowych pobierane w latach 2012–2016 z terenów zlokalizowanych w odległości 1,1–5,5 km w wybranych kierunkach geograficznych względem Huty Miedzi GŁOGÓW. Gleby pobierano corocznie (w latach 2012–2014) z tych samych miejsc – 70 punktów (powierzchni) badawczych zlokalizowanych w miejscowościach: Brzeg Głogowski, Kłoda, Żukowice, Stone, Grodziec Mały, Sobczyce, Zabiele i Ceber – rys.2. Próbkę gleb do oznaczeń pobierano z poziomu orno-próchnicznego (0–30 cm) w okresach wiosennych. Poboru próbek gleb dokonano w kierunkach: SW, SE, E, NE od huty. Próbkę roślin pobierano w latach 2014–2016 z 20 punktów (powierzchni) badawczych zlokalizowanych w miejscowościach: Brzeg Głogowski, Kłoda, Żukowice, Sobczyce, Zabiele i Ceber – rys.2. Poboru próbek roślin dokonano z części położonych w kierunkach SW, SE, NE od huty. Próbkę do oznaczeń całkowitej zawartości metali ciężkich pobierano w okresie dojrzałości pełnej roślin. Rośliny służące do analiz stanowiły zboża, które co roku (3 letni okres badań) pobierane były z tych samych punktów (powierzchni) badawczych. Do analiz laboratoryjnych wykorzystano ziarno pochodzące z uprawy następujących zbóż: jęczmienia jarego, pszenicy jarej, pszenicy ozimej i żyta jarego.



Rys. 2. Punkty poboru gleb i roślin z rejonu Hutla Miedzi GŁOGÓW

### 3.3. Zakres badań

Analizy chemiczne zostały wykonane zgodnie z metodami powszechnie znanymi i stosowanymi przy badaniach próbek gleb i roślin. Oznaczeń zawartości badanych pierwiastków w glebach i roślinach dokonano w Laboratorium Analiz Środowiskowych Instytutu Ochrony Roślin – Państwowego Instytutu Badawczego w Poznaniu. Pozostałe analizy zostały wykonane w Centralnym Laboratorium Instytutu Inżynierii Środowiska Uniwersytetu Zielonogórskiego.

Wykonano następujące oznaczenia:

- kwasowość w 1-molowym KCl (70 próbek gleb) i w H<sub>2</sub>O (profile gleb) - metodą potencjometryczną,
- kwasowość hydrolityczną metodą Kappena,
- sumę zasad wymiennych metodą Kappena,
- zawartość węgla organicznego (C<sub>org</sub>) - metodą Tiurina.

Wyniki dotyczące kwasowości hydrolitycznej (Hh) i sumy zasad wymiennych (S) pozwoliły na wyliczenie pojemności sorpcyjnej (T) według wzoru:

$$T = Hh + S$$

oraz wysycenia kompleksu sorpcyjnego kationami o charakterze zasadowym (V):

$$V = S / T \cdot 100\%$$

- zawartość Cu, Pb, Zn, Cd w próbkach gleb i roślin oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) Varian AA 240FS/24OZ.
- zawartość form przyswajalnych metali ciężkich (Cu, Pb, Zn, Cd) w glebie oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej w wyciągach:
  - w wodzie destylowanej,
  - 1 molowym KCl,
  - 0,1 molowym HCl – frakcja potencjalnie przyswajalna dla roślin,
  - 0,025 molowym EDTA - frakcja związana z substancją organiczną.

W profilach gleb dokonano dodatkowo oznaczenia:

- zawartości K, Ca – metodą fotometrii płomieniowej,
- przewodnictwa elektrycznego – konduktometrycznego,
- zawartości Fe - według PN-R-04021: 1994,
- zawartości Mn, Ni, Co - metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA).



### 3.4. Analiza wyników badań

Uzyskane wyniki badań opracowano statystycznie za pomocą programu Statistica 13 firmy StatSoft i arkusza kalkulacyjnego Excel firmy Microsoft – dla wyników podano minimum, maksimum, średnią (M) oraz odchylenie standardowe (SD). Wyznaczono także współczynnik korelacji pomiędzy zawartością przyswajalnych form, a zawartością ogólną metali ciężkich w glebach oraz zawartością metali w roślinach i glebach. Uwzględniono przy tym zawartość metali w próbkach pobranych na obszarach w wybranych kierunkach od huty (strony świata) oraz kolejne lata badań. Istotne współzależności zostały przedstawione na wykresach. Udział form biodostępnych poszczególnych metali ciężkich w glebach przedstawiony został jako średni stosunek dla punktów w latach 2012–2014 zawartości form w 0,1 mol HCl i 0,025 mol EDTA do zawartości badanego pierwiastka w formach ogólnych. Zdolność roślin do pobierania metali ciężkich z gleby oceniono przy wykorzystaniu współczynnika bioakumulacji. W pracy został on przedstawiony jako stosunek zawartości metalu w roślinie do całkowitej zawartości w glebie. Współczynniki policzono dla rocznej średniej zawartości metali ciężkich w roślinie i glebie. Ocenę kondycji roślin przeprowadzono metodą wizualną w okresie wiosennym i letnim. W trakcie obserwacji dla roślin w fazie dojrzałości pełnej przyjęto czterostopniową skalę oceny kondycji badanych upraw. Procentowy udział poszczególnych stopni skali obliczono jako stosunek liczby próbek posiadających daną ocenę do całości zbioru. Uprawy zbóż, które charakteryzowały się bardzo dobrym stanem, posiadały dorodne ziarna, gęste uziarnienie kłosów, długie kłosa oraz rokowały wysokim plonowaniem. Dobry stan posiadały uprawy, które miały dorodne ziarna, średniej długości kłosa i wykazywały średniej wielkości plonowanie, ale były również w minimalnym stopniu zachwaszczone. Uprawy rośliny, których stan określono jako średni charakteryzowały się dorodnym ziarnem, rzadkim plonem na pasach zewnętrznych, a średnim wewnątrz oraz nadmiernym zachwaszczeniem łanu. Zły stan cechował uprawy, które posiadały niedostatecznie wykształcone ziarna zbóż, były nadmierne zachwaszczone i zagrybione oraz wykazywały rzadkie plonowanie. Informacje w pracy podano w postaci tabel oraz wykresów.

#### Skala określająca stan upraw:

- ● ● ● bardzo dobry;
- ● ●   dobry;
- ●     średni;
- zły (marna uprawa).

## 4. Wyniki badań

### 4.1. Charakterystyka gleb

Odkrywki wykonane w Żukowicach i Zabielu wykazały, że badane gleby zbudowane były z utworów piaskowych w poziomach próchnicznych, natomiast w pozostałych poziomach z glin. Na całym obszarze badawczym we wszystkich punktach kontrolnych w poziomach orno-próchnicznych dominowały piaski (56%), natomiast nieco mniej liczne były gliny (44%). Przeprowadzone badania wykazały, że badane gleby należą do utworów lekkich (44%) i średnich (56%).

Badane gleby z terenów Huty Miedzi GŁOGÓW zawierały do 10% frakcji ilastej (poziom orno-próchniczny). Profile gleb cechowała zmienna pionowa zawartość frakcji iłowej w poziomie orno – próchnicznym. Było to wynikiem jej wymywania, przemieszczania oraz kumulacji w obrębie profilów gleb. Zawartość części spławialnych w badanych glebach wahała się w przedziale od 1% do 27%.

Zgodnie z przyjętą klasyfikacją odczynu, wyniki badań prowadzone w latach 2012–2014 (210 punktów) wykazały, że pH gleb mieściło się w przedziale 3,70–7,60. Gleby o odczynie lekko kwaśnym (62%) i obojętnym (19%) stanowiły przeważającą ilość w badanych próbkach. Analizując wartość pH próbek gleby pobranych w latach 2012–2014 nie stwierdzono istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi latami badań. Natomiast biorąc pod uwagę kierunki geograficzne względem, których dokonywano poboru próbek, gleby lekko kwaśne przeważały w części wschodniej (82%) i południowo-wschodniej (69%), natomiast w części południowo-zachodniej (56%) i północno-wschodniej (55%) występowały w mniejszej ilości. W części SW i NE miejsce gleb lekko kwaśnych zajęły bardzo kwaśne i kwaśne.

Zawartość węgla organicznego (C org.), w latach 2012–2014 mieściła się w zakresie 0,12–3,86%. Średnia zawartość C w badanych próbkach wynosiła 0,98%. Zawartość węgla organicznego w poszczególnych latach badań była bardzo zbliżona, natomiast biorąc pod uwagę kierunki geograficzne wyższą zawartość wykazywały gleby pobrane z części południowo – zachodniej i południowo – wschodniej. Badania własne zawartości węgla organicznego, wskazały nieco wyższy procentowy udział tego składnika niż w pracach innych autorów.

Kwasowość hydrolityczna (Hh) w analizowanych próbkach gleb, w latach 2012–2014 mieściła się w przedziale 1,10–8,20 cmol·kg<sup>-1</sup> (średnia 3,22 cmol·kg<sup>-1</sup>). Suma kationów wymiennych o charakterze zasadowym (S), zawarta była w granicach 22,00–43,60 cmol·kg<sup>-1</sup>

(średnia 33,27 cmol·kg<sup>-1</sup>). Kationowa pojemność sorpcyjna (T) w latach 2012–2014 mieściła się w zakresie 24,20–45,80 cmol·kg<sup>-1</sup>. Średnia zawartość T w badanych próbkach wynosiła 36,49 cmol·kg<sup>-1</sup>, natomiast stopień wysycenia zasadami (V) w glebach badanego obszaru w latach 2012–2014 wynosił 80,14% (średnia 91,19%). Gleby znajdujące się w rejonie Huty Miedzi GŁOGÓW odznaczały się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi, co może w znacznym stopniu przyczyniać się do utrzymywania zawartości metali ciężkich na stałym poziomie oraz wpływać na zapobieganie przedostawaniu się ich do następnych ogniw łańcucha troficznego.

Współczynniki korelacji prostej pomiędzy wybranymi właściwościami badanych gleb ornych nie wykazał istotnych zależności. W glebach nie stwierdzono zależności pomiędzy kwasowością hydrolityczną (Hh), sumą kationów zasadowych (S), pojemnością sorpcyjną (T), stopniem wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami (V), wartością pH gleby, zawartością związków węgla organicznego (C org.) oraz ilością frakcji iłowej ( $\phi < 0,002$  mm).

#### 4.2. Zawartość form ogólnych metali ciężkich w glebach

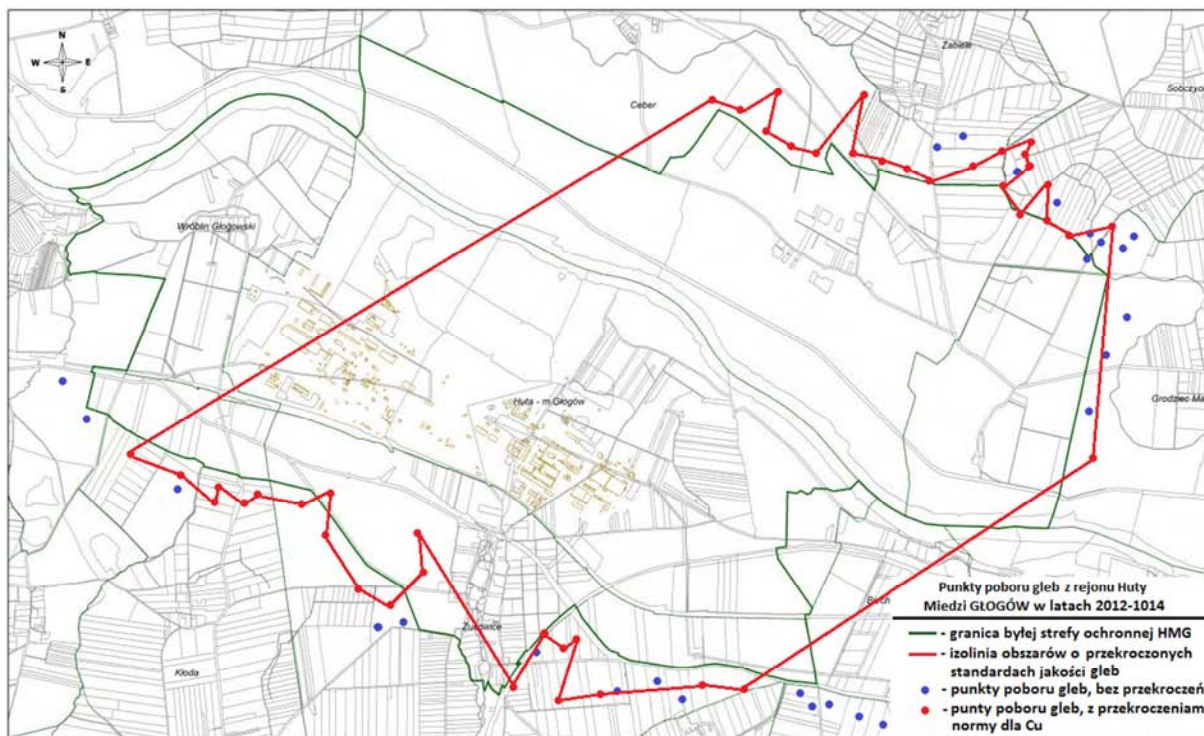
Kryteria oceny zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi w Polsce są uregulowane Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi (Dz.U. 2016 poz. 1395). Określono w nim dopuszczalne zawartości zanieczyszczeń w glebach, według sposobu ich użytkowania. Obszary znajdujące się w najbliższym sąsiedztwie Huty Miedzi GŁOGÓW zostały zakwalifikowane w oparciu o sposób użytkowania do II grupy gruntów (tereny rolnicze, oznaczone symbolem R) oraz do podgrupy II-2. Zestawienie zawartości metali ciężkich zawartych w glebach z obszaru badań z dopuszczanymi wartościami określonymi w rozporządzeniu przedstawiono w tab. 1.

Tab.1. Zawartość metali ciężkich w glebach terenów rolniczych wokół Huty Miedzi GŁOGÓW w zestawieniu z dopuszczalnymi stężeniami metali ciężkich w glebie lub ziemi określonymi dla grupy II i podgrupy II-2

Wartość dopuszczalnych stężeń metali ciężkich (Dz.U. z 2016 r. poz. 1395)						
Grupa	Podgrupa	Jednostka	Cu	Pb	Zn	Cd
II	II-2	mg·kg <sup>-1</sup>	150	250	500	3
Wyniki dla obszaru badań (2012–2014)						
Oznaczenie	mg·kg <sup>-1</sup>					
Min.		82,45	34,80	17,60	0,11	
Max.		353,70	121,00	89,54	0,60	
Średnia		150,60	58,58	45,30	0,25	
Odchylenie stand.		50,86	15,54	15,76	0,07	

Porównując wyniki średnich zawartości metali ciężkich dla całego analizowanego obszaru z dopuszczalnymi ilościami dla grupy II i podgrupy II-2, określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. stwierdzono, nieduże przekroczenie średniej zawartości miedzi ( $150,60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Natomiast analiza zawartości miedzi w poszczególnych próbkach wykazała, że liczba przekroczeń jest dużo większa i dotyczy 85 z 210 badanych próbek. Średnia zawartość dla pozostałych pierwiastków (Pb, Zn, Cd) zawartych w glebach nie wykazała przekroczenia dopuszczalnych norm.

Na zawartość metali ciężkich (Cu, Pb, Zn, Cd) oznaczonych w 210 próbkach glebowych, nie wpływały istotnie lata, w których prowadzone były badania, co świadczy o utrzymywaniu się analizowanych zanieczyszczeń na stałym poziomie. Istotne zależności wykazano natomiast, badając rozkład zanieczyszczenia wspomnianymi związkami między poszczególnymi kierunkami geograficznymi (SW, SE, E, NE). Większa koncentracja Cu, Pb została stwierdzona w kierunku południowo-zachodnim i północno-wschodnim w stosunku do pozostałych części. Strefowe zawartości miedzi i ołowiu w badanych glebach mogą być uzależnione od kierunku i częstotliwości wiejących w tym rejonie wiatrów. W badanym rejonie dominują wiatry zachodnie i południowo-zachodnie. Zawartość Zn i Cd znajdująca się w glebach pobranych z różnych miejsc względem huty nie potwierdza tej zależności. Wyższa koncentracja Zn znajdowała się w glebach pobranych z kierunku wschodniego i północno-wschodniego, natomiast zanieczyszczenie kadmem w większym stopniu występowało w części południowo-wschodniej oraz północno-wschodniej. Na podstawie przekroczeń dopuszczalnych zawartości dla Cu ( $150 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) w glebach sporządzono mapę izolinii obszarów, na których powinna być prowadzona szczególna kontrola i monitoring środowiska (rys.3).



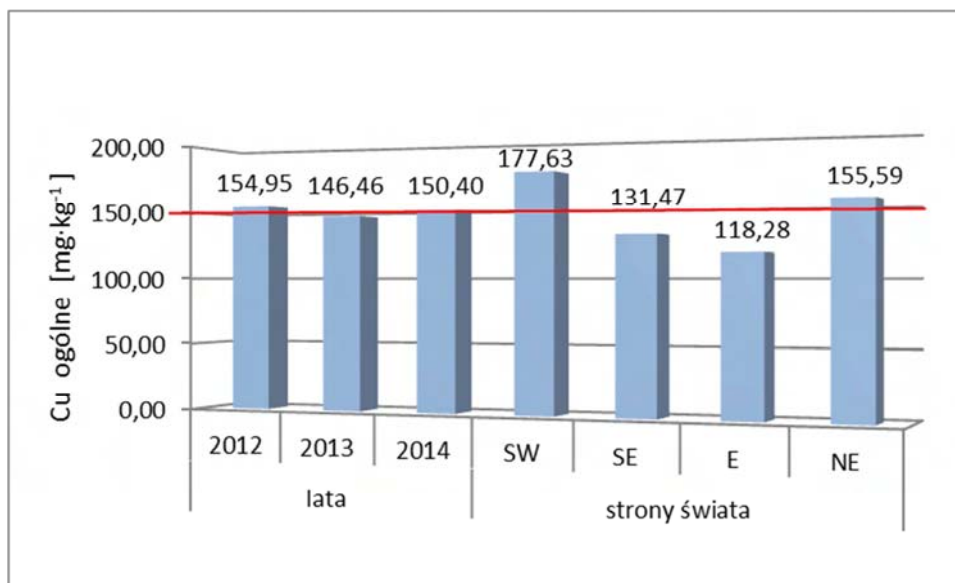
Rys.3. Izolinia obszarów o przekroczonych standardach jakości gleb w rejonie Huty Miedzi GŁOGÓW

Współczynniki korelacji prostej nie wykazały istotnych zależności pomiędzy wybranymi właściwościami fizyko – chemicznymi, a formami ogólnymi metali ciężkich w badanych glebach. Braki tych zależności między wspomnianymi właściwościami gleb, a zawartością metali ciężkich może być spowodowany dużym rozrzutem danych.

#### 4.2.1. Miedź

Zawartość form ogólnych miedzi w glebach badanego obszaru była mocno zróżnicowana w okresie prowadzonych badań (2012–2014) i mieściła się w zakresie 82,45–353,70 mg·kg<sup>-1</sup>. Średnia arytmetyczna wynosiła 150,60 mg·kg<sup>-1</sup>, przy odchyleniu standardowym równym 50,86. Wyniki przeprowadzonych badań, nie wskazały istotnych różnic w średniej zawartości miedzi w poszczególnych latach badań (rys.4). Analiza zawartości Cu w poszczególnych kierunkach geograficznych uwidacznia strefowość w zasobność tego pierwiastka w glebach. Najwyższe średnie stwierdzono w części południowo-wschodniej i północno-zachodniej (rys.4). Wspomniane kierunki świata charakteryzowały się również wyższą liczbą punktów z których pobrano próbki, w których stwierdzono przekroczenie dopuszczalnych norm Cu (Dz.U. 2016 poz. 1395). W części SW było to 27 próbek, w kierunku NE 40 próbek. Najwyższa zawartość

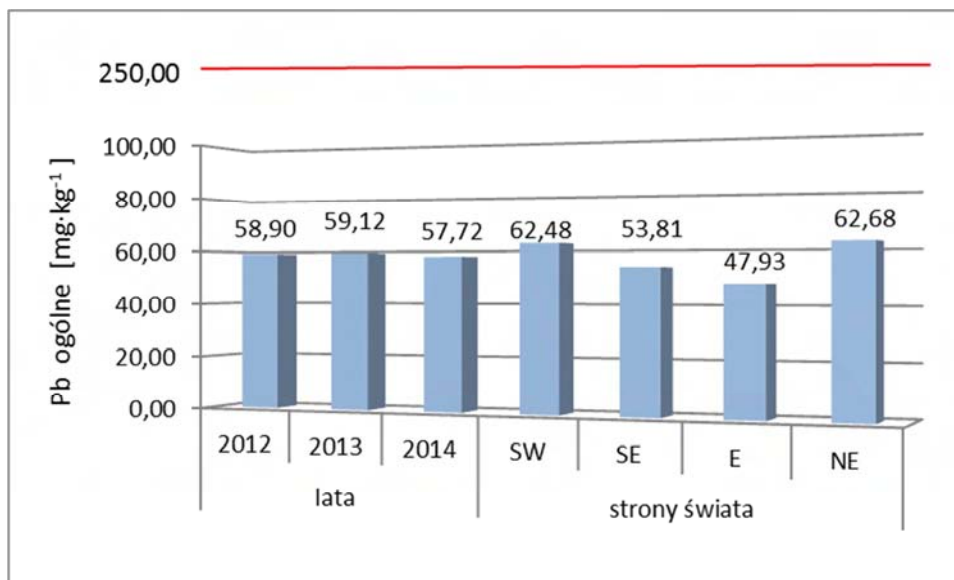
miedzi została stwierdzona w próbce gleb znajdujących się w bezpośrednim sąsiedztwie emitorów zanieczyszczeń, w odległości 1,1–2,1 km.



Rys.4. Średnia zawartość form ogólnych Cu w glebach z podziałem na lata i strony świata

#### 4.2.2. Ołów

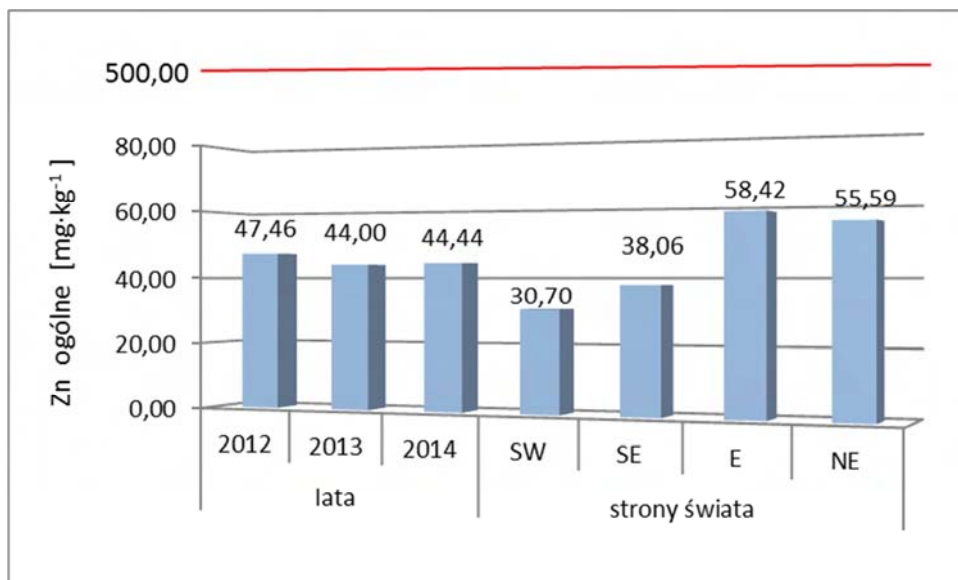
Zawartość form ogólnych Pb w okresie badań (2012–2014) mieściła się w zakresie 34,80–121,00 mg·kg<sup>-1</sup>. Średnia arytmetyczna wynosiła 58,58 mg·kg<sup>-1</sup> przy odchyleniu standardowym równym 15,54. Należy podkreślić, że w żadnej próbce gleby w analizowanym okresie badań nie stwierdzono przekroczenie dopuszczalnej normy zawartości ołowiu (250 mg·kg<sup>-1</sup>) z Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2016 r. Zawartość Pb w badanych glebach była dużo niższe, niż wartość graniczna. Nie stwierdzono różnic w średniej zawartości Pb w poszczególnych latach badań (rys.5). Stwierdzono natomiast podobnie jak w przypadku miedzi wyższą średnią zawartość ołowiu w glebach pobranych z kierunku południowo – zachodniego i północno – wschodniego (rys.5).



Rys.5. Średnia zawartość form ogólnych Pb w glebach z podziałem na lata i strony świata

#### 4.2.3. Cynk

W okresie prowadzonych badań zawartość Zn w kontrolowanych punktach, z których pobierano próbki gleb była zdecydowanie niższe od dopuszczalnej normy (500 mg·kg<sup>-1</sup>) z Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2016 r. Zawartość form ogólnych cynku w analizowanym okresie badań (2012–2014), mieściła się w zakresie 17,60–89,54 mg·kg<sup>-1</sup>. Średnia arytmetyczna wynosiła 45,30 mg·kg<sup>-1</sup> przy odchyleniu standardowym równym 15,76. W przypadku zawartości Zn w glebach, w całym okresie badań nie stwierdzono różnic w zawartości tego pierwiastka między kolejnymi latami badań (rys.6). Stwierdzono natomiast istotne zróżnicowanie w zawartości badanego pierwiastka między próbkami pobranymi z poszczególnych kierunków geograficznych. Najwyższą średnią zawartość zawierały próbki pobrane w części wschodniej i północno – wschodniej (rys.6).

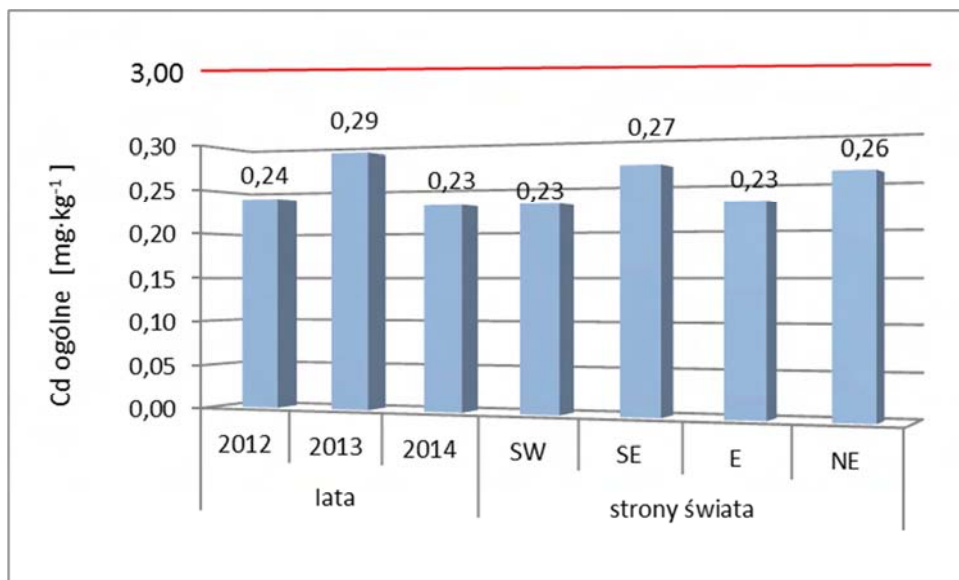


Rys.6. Średnia zawartość form ogólnych Zn w glebach z podziałem na lata i strony świata

#### 4.2.4. Kadm

Zawartość form ogólnych kadmu w okresie badań (2012–2014) mieściła się w zakresie 0,11–0,60 mg·kg<sup>-1</sup>. Średnia arytmetyczna wynosiła 0,25 mg·kg<sup>-1</sup> przy odchyleniu standardowym równym 0,07. Należy podkreślić, że w żadnej próbce nie wystąpiło przekroczenie dopuszczalnej normy zawartości kadmu (3 mg·kg<sup>-1</sup>) z Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2016 r. Średnia zawartość kadmu w poszczególnych latach badań nie była mocno zróżnicowana, najwyższą wartość odnotowano w 2013 roku (0,29 mg·kg<sup>-1</sup>) – rys.7. Stwierdzono natomiast statystycznie istotne różnice w średniej zawartości Cd w próbkach gleb pobranych z różnych kierunków świata. W przypadku kierunku południowo-wschodniego i północno-wschodniego zawartość badanego pierwiastka była wyższa, niż w pozostałych częściach (rys.7).





Rys.7. Średnia zawartość form ogólnych Cd w glebach z podziałem na lata i strony świata

### 4.3. Zawartość form biodostępnych metali ciężkich w glebach

Dla poszczególnych pierwiastków udział form biodostępnych był silnie zróżnicowany, co ilustrują przedziały min.-max. oraz wartości odchylenia standardowego tab.2.

Tab.2. Procentowe udziały form biodostępnych w glebach terenu wokół Huty Miedzi GŁOGÓW

Oznaczenie	Cu	Pb	Zn	Cd
<b>HCl</b>	%			
Min.	34,28	24,43	21,65	0,00
Max.	91,83	81,54	90,98	7,44
Średnia	68,85	50,90	50,20	0,33
Odchylenie standardowe	13,94	15,77	16,64	1,17
<b>EDTA</b>	%			
Min.	36,76	24,72	12,06	49,60
Max.	96,58	93,43	87,19	91,05
Średnia	67,19	60,04	32,36	73,87
Odchylenie standardowe	16,74	18,90	13,53	9,52

Biorąc pod uwagę średnią procentową zawartość form w 0,1 mol HCl w zawartości form ogólnych w glebach badane pierwiastki można przedstawić w postaci szeregu:

$$\frac{Cu}{68,85} > \frac{Pb}{50,90} > \frac{Zn}{50,20} > \frac{Cd}{0,33}$$

Najmniejszy średni udział procentowy zawartości biodostępnych form metali ciężkich w zawartości zbliżonej do ogólnej odnotowano dla kadmu, najwyższy dla miedzi.

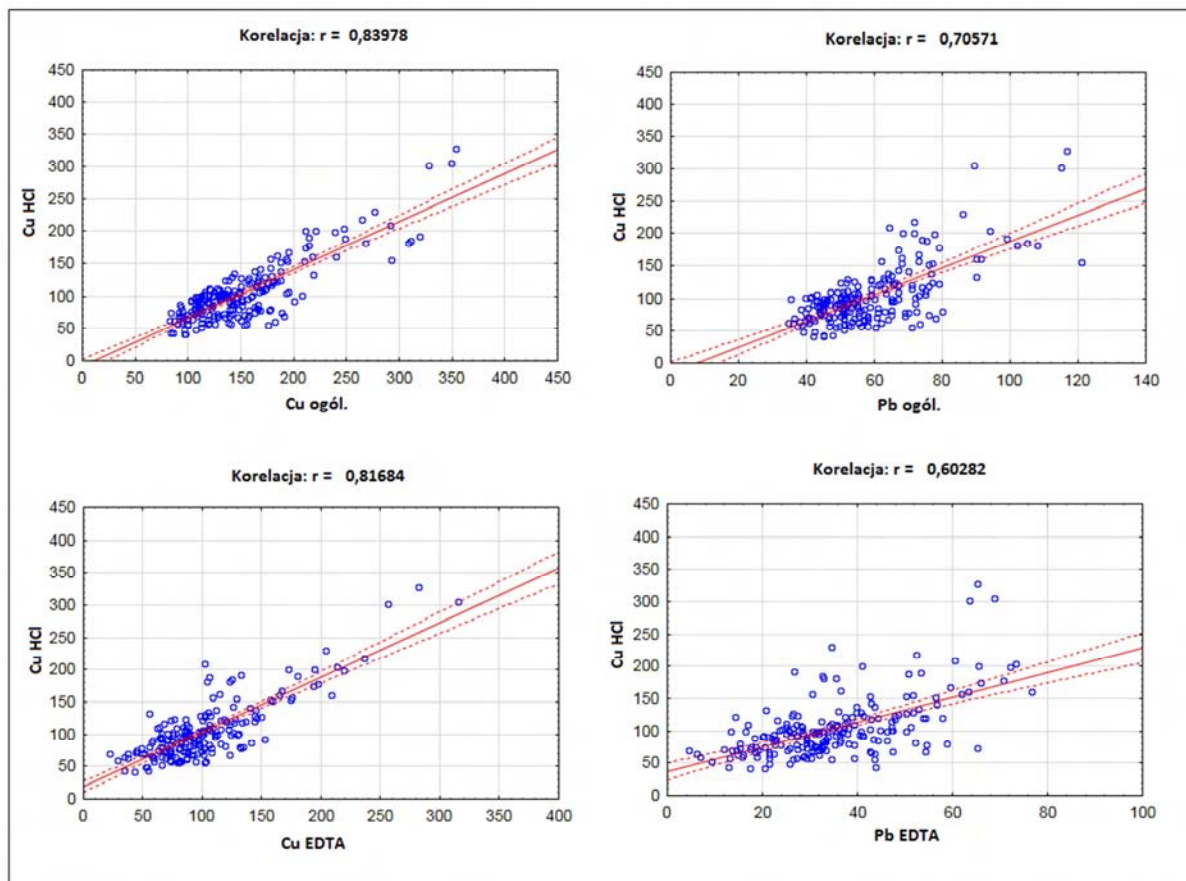
Średnie procentowe zawartości form w 0,025 mol EDTA w zawartości form ogólnych w glebach badane pierwiastki można przedstawić w postaci szeregu:

$$\frac{Zn}{73,87} > \frac{Cu}{67,19} > \frac{Pb}{60,04} > \frac{Cd}{32,36}$$

Najmniejszy średni udział procentowy zawartości biodostępnych form metali ciężkich w zawartości ogólnej odnotowano dla kadmu, najwyższy dla cynku.

Analiza zawartości wybranych metali ciężkich w formie w 0,1 mol HCl i 0,025 mol EDTA wykazała, że formy metali ekstrahowane 0,025 mol EDTA charakteryzują się większą dostępnością, niż metale w formach w 0,1 mol HCl.

Analiza statystyczna wykazała zależność pomiędzy zawartością form ogólnych metali ciężkich, a metalami w formach potencjalnie biodostępnych (HCl, EDTA) – rys.8. Zależność ta została potwierdzona dla wszystkich badanych metali ciężkich. Stwierdzono również występowanie wysoce istotnych zależności między badanymi formami metali ciężkich. Zależność ta zastała wykazana dla miedzi, ołowiu i cynku. Analiza korelacji wykazała także występowanie wysoce istotnych zależności pomiędzy zawartością formy ogólnej miedzi i ołowiu  $r = 0,90$ . Występowanie wysoce istotnej zależności między zawartością miedzi i ołowiu można tłumaczyć wspólnym źródłem pochodzenia obu zanieczyszczeń oraz znaczną ilością emisji do atmosfery tych pierwiastków szczególnie w latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych. Stwierdzono istotną korelację pomiędzy zawartością par metali w badanych glebach: Cu i Pb oraz Pb i Zn. Korelacje liniowe pomiędzy poszczególnymi parami metali ciężkich, potwierdza jednakowe, antropogeniczne pochodzenie tych związków.



Rys.8. Zależność pomiędzy zawartością form biodostępnych (0,1 mol HCl) Cu w glebach, a zawartością form ogólnych Cu, Pb oraz form biodostępnych (0,025 mol EDTA) Cu, Pb w glebach.

#### 4.4. Zawartość metali ciężkich w roślinach

Badania prowadzone w rejonie Huty Miedzi GŁOGÓW, związane z zawartością metali ciężkich w roślinach wykazały, że mimo stałego poziomu zanieczyszczeń w glebach w analizowanych latach, zawartość metali w ziarnie zbóż była zróżnicowana.

Zawartość miedzi w ziarnie zbóż w poszczególnych gatunkach w latach 2014–2016, kształtowała się na podobnym poziomie: dla pszenicy jarej ( $5,20\text{--}11,47\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), pszenicy ozimej ( $5,50\text{--}10,29\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), żyta jarego ( $5,50\text{--}8,75\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) i jęczmienia jarego ( $8,33\text{--}10,66\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Zawartość cynku w badanych ziarnach zbóż były mocno zróżnicowane. Najwyższe zawartości stwierdzono w ziarnie pobranym z pszenicy jarej ( $14,98\text{--}76,54\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). W pozostałych gatunkach zbóż ilość badanego pierwiastka utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Zawartość Zn w ziarnie pszenicy ozimej występowała w zakresie  $13,99\text{--}42,14\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , w ziarnie żyta jarego w przedziale  $18,05\text{--}35,68\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , natomiast w jęczmieniu jarym  $17,96\text{--}41,63\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

Badania prowadzone w latach 2014–2016 wykazały przekroczenia dopuszczalnych ilości w ziarnie dla ołowiu we wszystkich punktach kontrolnych, w których uprawiano zboża (norma zawartości Pb według Rozporządzenia Komisji Wspólnot Europejskich nr 1881/2006 wynosi  $0,20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Wyjątek stanowił punkt nr 20 z 2014 r., w którym zawartość Pb wynosiła  $0,18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Przekroczenia zawartości były dość znaczące. Ilość Pb w poszczególnych roślinach zawarta była w granicach  $0,18\text{--}0,75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dla pszenicy jarej,  $0,21\text{--}0,75 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dla pszenicy ozimej,  $0,21\text{--}0,38 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dla żyta jarego oraz  $0,39\text{--}0,93 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  dla jęczmienia jarego. Analiza zawartości, uwidacznia znaczne różnice pomiędzy gatunkami zbóż. Zawartość ołowiu w ziarnie żyta jarego była najniższa, w pszenicy jarej i ozimej zbliżona, natomiast w jęczmieniu jarym najwyższa. Najwyższa zawartość Pb w analizowanych próbkach ziarna występowała w 2016 roku.

Zawartość kadmu w zbożach, będąca odzwierciedleniem zanieczyszczenia pochodzącego z pyłów atmosferycznych osadzających się na częściach nadziemnych do ilości pobranej drogą korzeniową, wynosiła: dla pszenicy jarej od  $0,02$  do  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , pszenicy ozimej  $0,03\text{--}0,09 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , żyta jarego  $0,03\text{--}0,13 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , natomiast dla jęczmienia jarego  $0,02\text{--}0,06 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Uzyskane w badaniach własnych ilości Cd w ziarnie pszenicy jarej i żyta jarego wykazują przekroczenie dopuszczalnej granicy dla zawartości omawianego pierwiastka w ziarnie zbóż. Zawartość kadmu według Rozporządzenia Komisji Wspólnot Europejskich nr 1881/2006 nie powinna przekraczać  $0,10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Najwyższe zawartości badanego pierwiastka znajdowały się w uprawach pszenicy jarej i żyta jarego.

Aktualna zawartość metali ciężkich w roślinach zbożowych uprawianych na terenie Huty Miedzi GŁOGÓW nie wskazuje widocznego wpływu na ich rozwój i plonowanie. Potwierdzeniem takich spostrzeżeń są badania wizualne, które wykazały że większość upraw znajduje się w bardzo dobrej kondycji. Obserwacje prowadzone wiosną na początku okresu wegetacyjnego wykazały, że we wszystkich latach badań wczesne uprawy rolnicze charakteryzowały się bardzo dobrą kondycją. We wszystkich trzech latach badawczych warunki pogodowe sprzyjały wschodom i krzewieniu oraz dobremu przezimowaniu zbóż (fot. 1, 2, 3).

Natomiast w fazie dojrzałości pełnej roślin, mimo zmiennych warunków klimatycznych większość plantacji uprawianych w latach 2014–2016 w rejonie emisji huty cechowała się bardzo dobrym (73%) i dobrym (17%) stanem uprawy (fot. 4,5,6). Dla 2% upraw stan określono jako średni, a tylko dla 5% jako zły (tab. 3).

Tab.3. Ocena stanu upraw rolniczych (zbóż) w rejonie Huty Miedzi GŁOGÓW

Nr próbki	Miejscowość	Rodzaj uprawy 2014	Ocena	Rodzaj uprawy 2015	Ocena	Rodzaj uprawy 2016	Ocena
1	Brzeg Gł.	Pszenica jara	●●●●	Żyto jare	●●●●	Pszenica jara	●●●●
2	Brzeg Gł.	Pszenica jara	●●●●	Pszenica ozima	●●●●	Pszenica jara	●●●●
3	Kłoda	Pszenica jara	●	Pszenica jara	●●●●	Pszenica jara	●●●
4	Kłoda	Pszenica jara	●●●	Pszenica jara	●●●●	Pszenica jara	●●●●
5	Żukowice	Pszenica ozima	●●●●	Pszenica jara	●●●	Pszenica ozima	●●●
6	Żukowice	Żyto jare	●●●●	Żyto jare	●●●●	Żyto jare	●●●●
7	Żukowice	Żyto jare	●●●●	Żyto jare	●●●●	Żyto jare	●●●●
8	Żukowice	Pszenica ozima	●●●●	Pszenica jara	●●●●	Pszenica ozima	●●●●
9	Żukowice	Pszenica ozima	●●●●	Pszenica jara	●●●	Pszenica ozima	●●●●
10	Żukowice	Pszenica ozima	●●●●	Pszenica jara	●●●	Pszenica jara	●●●●
11	Sobczyce	Pszenica ozima	●●●●	Pszenica jara	●	Pszenica jara	●●●●
12	Zabiele	Pszenica jara	●●●	Pszenica jara	●●●	Pszenica jara	●●●●
13	Zabiele	Pszenica jara	●●●●	Pszenica jara	●●●●	Pszenica jara	●●●●
14	Zabiele	Pszenica jara	●●●●	Jęczmień jary	●●●●	Pszenica jara	●●
15	Zabiele	Pszenica ozima	●	Pszenica jara	●●●●	Pszenica ozima	●●●
16	Zabiele	Pszenica ozima	●●●	Pszenica jara	●	Pszenica ozima	●●●●
17	Zabiele	Pszenica ozima	●●●●	Jęczmień jary	●●●●	Pszenica ozima	●●●●
18	Ceber	Pszenica ozima	●●●●	Jęczmień jary	●●●●	Pszenica ozima	●●●●
19	Ceber	Pszenica jara	●●●●	Jęczmień jary	●●●●	Pszenica jara	●●●●
20	Ceber	Pszenica jara	●●●●	Pszenica jara	●●●●	Pszenica jara	●

●●●● bardzo dobry; ●●● dobry; ●● średni ● zły (marna uprawa)





*Fot.1. Żyto jare*



*Fot.2. Żyto jare*



*Fot.3. Żyto jare*



*Fot.4. Pszenica ozima*



*Fot.5. Żyto jare*



*Fot.6. Pszenica ozima*

Współczynniki bioakumulacji dla większości pierwiastków nie wykazywały istotnych różnic w poszczególnych latach badań za wyjątkiem cynku. Natomiast współczynnik bioakumulacji pomiędzy poszczególnymi pierwiastkami różniły się znacznie. Wyznaczone współczynniki najmniejsze wartości przyjmowały dla miedzi, a największe dla cynku. Współczynniki bioakumulacji, mniejsze od jedności dla Cu, Pb i Cd wyraźnie wskazują na brak możliwości zwiększonego pobierania tych pierwiastków z gleby, natomiast w przypadku cynku istnieje takie zagrożenie (tab. 4,5,6).

Tab.4. Współczynnik bioakumulacji metali ciężkich (Cu, Pb, Zn, Cd) w pszenicy jarej

<b>2014</b>				
	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>Pszenica jara</b>	6,444	0,243	20,531	0,041
<b>Gleba</b>	160,442	60,540	43,921	0,240
<b>Współczynnik bioakumulacji (W)</b>	<b>0,040</b>	<b>0,004</b>	<b>0,467</b>	<b>0,170</b>

Tab.5. Współczynnik bioakumulacji metali ciężkich (Cu, Pb, Zn, Cd) w pszenicy ozimej

<b>2014</b>				
	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>Pszenica ozima</b>	6,662	0,244	21,121	0,050
<b>Gleba</b>	147,441	56,311	39,911	0,221
<b>Współczynnik bioakumulacji (W)</b>	<b>0,045</b>	<b>0,004</b>	<b>0,529</b>	<b>0,226</b>

Tab.6. Współczynnik bioakumulacji metali ciężkich (Cu, Pb, Zn, Cd) w życie jarym

<b>2014</b>				
	<b>Cu</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>
<b>Żyto jare</b>	6,055	0,222	27,814	0,050
<b>Gleba</b>	318,521	111,501	38,703	0,291
<b>Współczynnik bioakumulacji (W)</b>	<b>0,019</b>	<b>0,002</b>	<b>0,719</b>	<b>0,172</b>

## 5. Wnioski:

1. Analizowane gleby wykazują w większości bardzo dobre właściwości sorpcyjne, wynikające ze składu granulometrycznego oraz wysokiej zawartości materii organicznej. Zależności te prawdopodobnie w istotnym stopniu przyczyniają się do utrzymywania metali ciężkich w glebach na stałym poziomie, w analizowanych latach badań.
2. Różnice w zawartości metali ciężkich w glebach znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie Huty Miedz GŁOGÓW zależą głównie od kierunku i intensywności wiałących w tym rejonie wiatrów oraz od odległości od emitora zanieczyszczeń.
3. Wykazano, że gleby z badanego rejonu charakteryzują się ponadnormatywną zawartością miedzi. Zanieczyszczenia gleb (warstwy ornej) opisywanego obszaru nie są wynikiem aktualnej emisji, ale konsekwencją wzmożonej i silnej akumulacji metali ciężkich z początkowych lat działalności zakładu (lata 70-te, 80-te).
4. Zawartość form ogólnych metali ciężkich w glebach różniła się nieznacznie w poszczególnych latach badań (2012–2014). Istotne zależności występowały natomiast w rozkładzie zanieczyszczeń (Cu, Pb, Zn, Cd) między poszczególnymi kierunkami geograficznymi (SW, SE, E, NE).
5. W badanych glebach wykazano wysoką zawartość form biodostępnych metali ciężkich (w 0,1 mol HCl i 0,025 mol EDTA) w porównaniu do form ogólnych. Wyniki badań pozwalają uszeregować je w następującej kolejności pod względem ich biologicznej dostępności:
  - 0,1 mol HCl: Cu (68,85%) > Pb (50,90%) > Zn (50,20%) > Cd (0,33%)
  - 0,025 mol EDTA: Zn (73,87%) > Cu (67,19%) > Pb (60,04%) > Cd (32,36%).
6. Analiza ziarna wybranych zbóż wskazała na przekroczenie dopuszczalnej zawartości ołowiu w większości pobranych prób. Zanieczyszczenie upraw rolniczych zależy od możliwości pobierania metali ciężkich przez systemy korzeniowe i części nadziemne roślin oraz od akumulacji metali ciężkich w glebie.
7. Badane obszary rolnicze w rejonie Huty Miedzi GŁOGÓW, mimo stabilnej równowagi ekologicznej, powinny nadal podlegać stałej kontroli i monitoringowi zarówno pod względem zawartości metali ciężkich w glebach jaki i roślinach będących pożywieniem dla ludzi i zwierząt.