

Mirosław Kobierski\*, Ewa Staszak\*\*,  
Krystyna Kondratowicz-Maciejewska\*\*\*, Anna Ruszkowska\*\*

## WPŁYW RODZAJU UŻYTKOWANIA GLEB NA ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH I ICH DYSTRYBUCJĘ W PROFILACH GLEB RDZAWYCH

### EFFECT OF LAND-USE TYPES ON CONTENT OF HEAVY METALS AND THEIR DISTRIBUTION IN PROFILES OF ARENOSOLS

**Słowa kluczowe:** cynk, miedź, mangan, żelazo, gleby rdzawe, rodzaj użytkowania.

**Key words:** zinc, copper, manganese, arenosols, type of land use.

*Trace elements enter an agroecosystems by reason of anthropogenic processes, including inputs of heavy metals through the use of fertilizers, organic manures, irrigation and wet or dry deposits. The type of land use can significantly affect concentration of some metals and their mobility and bioavailability. Risk evaluation of soil contamination with heavy metals is conducted regarding to both agricultural and non-agricultural management of soils. The purpose of this study was to compare the effects of different land use types on Zn, Cu, Mn and Fe content in Arenosols. Total content of metals and their DTPA-extractable forms were determined. Soils samples were collected in Szubin Forest Management area (kujawsko-pomorskie province) from 9 different land-use types: 7 croplands (called hunting plots located inside forest complexes) and 2 typically forest areas. In samples collected from soil profiles selected physicochemical properties were analyzed. Soils pH ( $pH_{KCl}$ ) value vary between 3.35 and 5.13. Organic carbon in humus horizon of arable plots varied from 6,9 to 15.2 g·kg<sup>-1</sup>, while soils under forest were characterized with higher content of Corg (19.2 and 23.2 g·kg<sup>-1</sup>). In humus horizon of arable soils compared to typically forest soils similar content of total metals was observed, with slightly lower concentration of metals forms extracted with DTPA solution. Significantly higher Fe<sub>DTPA</sub> content was detected in humus ho-*

\* Dr inż. Mirosław Kobierski – Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz; tel: (52) 3749551, e-mail: kobierski@utp.edu.pl

\*\* Dr inż. Ewa Staszak, mgr inż. Anna Ruszkowska – Zakład Rozrodu i Ochrony Zdrowia Zwierząt, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz.

\*\*\*Dr inż. Krystyna Kondratowicz-Maciejewska – Katedra Chemii Środowiska; Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz.

*rizon of forest soils. The total content of metals in analyzed Arenosols, allows to evaluate them as uncontaminated with these metals.*

## 1. WPROWADZENIE

Rodzaj użytkowania gleb może wpływać na całkowitą zawartość metali oraz ich mobilność i dostępność dla roślin. Ocena koncentracji metali ciężkich w glebach jest podejmowana zarówno w odniesieniu do terenów wykorzystywanych na cele rolnicze, jak i pozarolnicze [Gałuszka 2007, Komisarek 2008]. Działalność rolnicza oraz zastosowane zabiegi agrotechniczne zazwyczaj modyfikują przebieg naturalnych procesów glebowych, intensyfikując procesy degradacji gleb w wyniku zmniejszenia zawartości próchnicy glebowej, wymycia kationów zasadowych oraz nagromadzenia pierwiastków śladowych [Shumann i Hargrove 1985]. Metale trafiają do agroekosystemu w wyniku stosowania środków ochrony roślin, nawożenia mineralnego i organicznego, nawadniania, ale także wraz z suchym lub mokrym opadem atmosferycznym [Henderson i in. 1998, Kabata-Pendias 2004, He i in. 2005].

Wieloletnie nawożenie mineralne i organiczne modyfikuje właściwości chemiczne gleb. Dotyczy to przede wszystkim zawartości Cu i Zn, które mogą być wprowadzone do gleby wraz z większością nawozów mineralnych [Gorlach i Gambuś 1997, McBride i Spiers 2001]. Naturalna zawartość pierwiastków śladowych, związana z litogenezą oraz pedogenezą, zależy od składu mineralogicznego skały macierzystej oraz kierunku i tempa przebiegu procesu glebotwórczego, który determinuje dystrybucję pierwiastków śladowych w profilu glebowym [Adriano 1986]. W celu określenia stopnia zanieczyszczenia poziomów powierzchniowych gleb metalami ciężkimi ich stężenie jest porównywane z zawartością lokalnego tła geochemicznego [Horckmans i in. 2005]. Głównymi czynnikami wpływającymi na dystrybucję metali w profilu glebowym są zawartość próchnicy glebowej, tlenków żelaza i manganu, a także uziarnienie i odczyn gleby [Lipiński i Bednarek 1998, Salam i Helmeke 1998]. Przybliżona wartość pH, poniżej której wzrasta mobilność cynku i miedzi to odpowiednio 6,2 i 5,5 [Martinez i Motto 2000]. Związki i minerały zawierające żelazo oraz ich kompleksowe połączenia z koloidami próchnicznymi charakteryzują się znaczącą pojemnością sorpcyjną w stosunku do metali ciężkich i wpływają na ich rozmieszczenie w profilu glebowym [Shuman i Hargrove 1985, Tack i in. 1997]. Metale związane z tlenkami żelaza i manganu oraz innymi komponentami fazy stałej gleby charakteryzują się niewielką mobilnością. Metale o antropogenicznym pochodzeniu są bardziej mobilne od tych o genezie litogenicznej i pedogenicznej. Charakter nagromadzenia metali oraz ich geneza jest często niejednoznaczna [Kabata-Pendias 1993, Reimann i in. 2005].

O koncentracji metali w poziomie powierzchniowym decyduje rodzaj i intensywność użytkowania gleb w przeszłości oraz współczesne antropogeniczne oddziaływanie [Kabata-Pendias 2004]. Zawartość metali ciężkich w poziomie powierzchniowym gleb wzrasta wraz z rozwojem uprzemysłowienia i rolniczej działalności człowieka.

Wiele współcześnie użytkowanych lasów nie zaspokaja potrzeb pokarmowych żyjących tam zwierząt [Stankiewicz 1999]. Ubogie siedliska leśne, niewielka ilość ziół i traw w podszycie oraz monokultura sosny wpływają na warunki bytowe zwierzyny leśnej, dlatego niezbędne okazały się zabiegi zmierzające do poprawy tych warunków, aby współcześnie zakładane lasy nabierały cech pierwotnych ostoi leśnych, bogatych w różnorodną i pełnowartościową roślinność. Jednym ze sposobów realizacji tych założeń było efektywne gospodarowanie kompleksami leśnymi, zwłaszcza w kontekście użytkowania poletek uprawnych, określanych jako poletka łowieckie. Na poletkach tych są prowadzone typowe zabiegi agrotechniczne, łącznie z nawożeniem mineralnym.

Celem niniejszych badań była ocena całkowitej zawartości cynku, miedzi, manganu i żelaza oraz ich form dostępnych dla roślin w profilach gleb rdzawych różnie użytkowanych. Dystrybucję metali w profilach gleb określono wykorzystując wskaźnik dystrybucji (DI) oraz wskaźnik wzbogacenia (*EF*). Oznaczono całkowitą zawartość metali w poziomach genetycznych oraz określono zawartości tła geochemicznego. Wśród metod opisujących koncentrację mikropierwiastków niezbędnych w żywieniu roślin, największe znaczenie mają metody charakteryzujące zawartość ich form dostępnych dla roślin [Basta i in. 2005]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki zawartości Zn, Cu, Mn i Fe ekstrahowanych roztworem DTPA. Wyniki badań poddano analizie statystycznej.

## **2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ**

### **2.1. Obiekt badań**

W Nadleśnictwie Szubin bór mieszany świeży oraz las mieszany świeży zajmują ponad 60% powierzchni siedlisk leśnych. W składzie drzewostanu dominuje sosna, która znalazła na tych siedliskach optymalne warunki rozwoju. Pozostałymi gatunkami są: świerk, dąb, buk, jesion, olsza, brzoza, modrzew, osika, grab, lipa, klon, jawor. Las mieszany świeży z sosną, dębem, brzozą, lipą i osiką zajmuje siedliska nieco żyzniejsze na utworach piaszczystych i gliniasto-piaszczystych, a roślinność runa zawiera większą ilość traw i ziół w porównaniu do borów mieszanych. Ponad 50% powierzchni leśnej Nadleśnictwa Szubin to siedliska naturalne. Poziom próchnicy nadkładowej ma zaledwie kilka centymetrów.

### **2.2. Materiał**

Próbki gleb rdzawych pobrano z 2 powierzchni lasów i 7 poletek łowieckich leżących w obrębie gminy Szubin i Łabiszyn w województwie kujawsko-pomorskim. Miejscowościom należącym do obszaru badań nadano numery działek, na których znajdowały się poletka. Były to wsie: Wieszki (F1 i 32-OHZ); Niedźwiady (136-OHZ); Elizewo (175-OHZ); Smolniki (84c); Smarzyn (F2, 269j i 263g) oraz Drogosław (113c).

Miejsca pod odkrywki glebowe wybrano losowo, w środkowej części poletek. Powierzchnia poletek uprawnych była zróżnicowana od 0,9 do 2,4 ha. Na poletkach uprawnych (łowieckich) prowadzono podstawowe zabiegi agrotechniczne, wraz z nawożeniem mineralnym. Próbkę do analiz pobierano z poziomów genetycznych A i Ap oraz ABv, Bv, BvC, a także z poziomu C (lub Cgg).

### 2.3. Metody

Wybrane właściwości gleb oznaczono metodami powszechnie obowiązującymi w naukach gleboznawczych. W próbkach glebowych, po wstępnym przygotowaniu oznaczono:

- 1) skład granulometryczny – metodą areometryczną w modyfikacji Prószyńskiego,
- 2) zawartość węgla organicznego – metodą Tiurina,
- 3) pH w H<sub>2</sub>O dest. oraz 1 M KCl – metodą potencjometryczną,
- 4) kwasowość hydrolityczną – metodą Kappena,
- 5) kationy wymienne – metodą z BaCl<sub>2</sub>,
- 6) całkowitą zawartość metali – po mineralizacji w mieszaninie kwasów HF i HClO<sub>4</sub>,
- 7) zawartość metali ekstrahowanych roztworem DTPA [Lindsay i Norvell 1978].

Zawartości poszczególnych metali oznaczono metodą ASA aparatem PHILIPS PU 9100X. Wyniki analiz opracowano statystycznie za pomocą programu komputerowego STATISTICA 6,0 PL.

Charakteryzując koncentrację metali w profilach badanych gleb wykorzystano wskaźniki: dystrybucji (*DI*) oraz wzbogacenia (*EF*), a także określono zawartość metali na poziomie tła geochemicznego gleb regionu. Naturalna zawartość pierwiastków w skale macierzystej (poziom C), przyjęta jako tło geochemiczne, jest konieczna do oceny stopnia zanieczyszczenia powierzchniowych poziomów gleb [Blaser i in. 2000]. Geochemiczną normalizację wykonano przez określenie całkowitej zawartości metali w skale macierzystej badanych gleb o podobnej budowie morfologicznej, zbliżonym składzie chemicznym i uziarnieniu. Akumulację metali ciężkich w profilu glebowym można opisać wartością wskaźnika dystrybucji *DI*:

$$DI = \frac{\text{zawartość metalu w poziomie solum}}{\text{zawartość metalu w skale macierzystej}} \quad (1)$$

gdzie:  $DI < 1$  charakteryzuje brak antropogenicznego oddziaływania;  $1 \leq DI \leq 3$  – umiarkowane zanieczyszczenie,  $3 \leq DI \leq 6$  oznacza znaczne zanieczyszczenie, a  $DI > 6$  – bardzo wysokie zanieczyszczenie.

Do oceny dystrybucji metali w poszczególnych poziomach genetycznych gleb wykorzystano wskaźnik wzbogacenia (*EF*). Pierwiastki takie jak cyrkon, tytan, glin oraz najczęściej

wykorzystywane żelazo w niewielkim stopniu podlegają antropogenicznemu oddziaływaniu, dlatego też w odniesieniu do ich zawartości można określić stopień nagromadzenia innych metali w profilu glebowym. Do obliczeń wykorzystywana jest koncentracja poszczególnych metali, określona jako zawartość tła geochemicznego. Wskaźnik wzbogacenia jest definiowany w następujący sposób:

$$EF = \frac{(M/Fe) \text{ w poziomie solum}}{(M/Fe) \text{ tła geochemicznego}} \quad (2)$$

gdzie:  $M$  – całkowita zawartość metalu,  $Fe$  – całkowita zawartość żelaza.

Wartości  $EF$  pomiędzy 0,5 a 1,5 charakteryzują naturalną zawartość metali, wynikającą z przebiegu procesów glebowych, podczas gdy wartości wyższe od 1,5 oznaczają ich antropogeniczne nagromadzenie [Zhang i Liu 2002].

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

W glebach rdzawych poletek uprawnych wyraźnie zaznacza się miąższość poziomu orno-próchnicznego. Pod poziomem organicznym, w stropie poziomu próchnicznego gleb w lasach zaobserwowano ślady procesu bielicowania, nakładającego się na proces rdzawienia.

Kwasowość czynna (pH H<sub>2</sub>O) w poziomach genetycznych gleb w lasach mieściła się w przedziale od pH 4,41 do pH 5,54, natomiast kwasowość wymienna (pH KCl) – w przedziale od pH 3,35 do pH 4,62 (tab. 1). W glebie poletek uprawnych stwierdzono nieco wyższe wartości pH: kwasowość czynna wahała się w granicach od pH 4,86 do pH 6,12, a kwasowość wymienna – od pH 3,67 do pH 5,13. W poziomie próchnicznym odnotowano najwyższą kwasowość hydrolityczną (Hh), sumę zasadowych kationów wymiennych (S) oraz kationową pojemność wymienną (CEC), bez względu na sposób użytkowania gleb. Nieco większe nasycenie gleb kationami zasadowymi (V) stwierdzono w glebach poletek uprawnych. Poziomy powierzchniowe w profilach gleb w lasach (F1, F2) były sorpcyjne nienasycone.

Wszystkie gleby były wytworzone z piasków o zróżnicowanym udziale poszczególnych frakcji. Piasek luźny stwierdzono w trzech poziomach genetycznych, w 14 poziomach był to piasek słabogliniasty a w 19 poziomach genetycznych piasek gliniasty (tab. 2). We wszystkich przypadkach były to piaski drobnoziarniste. Największą zawartość węgla organicznego odnotowano w poziomie próchnicznym gleb w lasach (19,2 i 23,2 g·kg<sup>-1</sup>). W specyficznych warunkach, jakie panują w warstwie próchnicy nadkładowej gleb leśnych, następuje nagromadzenie materii organicznej, która w procesie humifikacji przekształca się w swoistą substancję organiczną, jaką jest próchnica. Nieco odmiennie warunki mogą występować w poziomie orno-próchnicznym gleb uprawnych, za sprawą przewagi procesu mineralizacji nad humifikacją materii organicznej [Haynes 2005]. Następuje wówczas zmniejszenie zasobów

**Tabela 1.** Wybrane właściwości gleb rdzawych**Table 1.** Selected properties of Arenosols

Próbka	Poziom	Głębokość, cm	pH H <sub>2</sub> O	pH KCl	Hh	S	CEC	V
					mmol·kg <sup>-1</sup>			%
Las F1	A	0–18	4,51	3,55	78,5	42,3	120,8	35,0
	Bv	18–58	4,82	4,21	46,2	32,2	78,4	41,1
	BvC	58–76	5,15	4,42	21,5	40,2	61,7	65,2
	C	76–150	5,54	4,62	26,2	38,6	64,8	59,6
Las F2	A	0–20	4,41	3,35	84,2	38,2	122,4	31,2
	Bv	20–46	5,04	3,95	46,5	44,0	90,5	48,6
	BvC	46–75	4,86	4,12	19,5	38,4	57,9	66,3
	C	75–150	5,51	4,37	17,2	30,6	47,8	64,0
Pole 269j	Ap	0–34	4,86	3,67	48,5	49,2	97,7	50,4
	Bv	34–48	5,16	4,26	41,2	42,6	83,8	50,8
	BvC	48–88	4,89	4,29	22,5	35,4	57,9	61,1
	C	88–150	5,63	4,37	12,7	45,4	58,1	78,1
Pole 263g	Ap	0–29	5,20	4,30	35,2	60,0	95,2	63,0
	Bv	29–49	5,69	4,56	22,5	50,5	73,0	69,2
	BvC	49–92	5,06	4,56	18,2	49,1	67,3	73,0
	C	92–150	6,12	4,76	12,7	53,5	66,2	80,8
Pole 113c	Ap	0–28	5,03	3,98	52,5	53,1	105,6	50,3
	ABv	28–67	5,40	4,45	27,0	47,1	74,1	63,6
	Bv	67–97	5,75	4,59	9,0	46,3	55,3	83,7
	C	97–150	5,68	4,45	6,0	49,7	55,7	89,2
Pole 84c	Ap	0–27	5,55	4,20	30,7	57,5	88,2	65,2
	Bv	27–44	5,40	4,02	33,0	47,4	80,4	59,0
	BvC	44–70	5,75	4,50	31,7	47,2	78,9	59,8
	Cgg	70–150	5,91	4,85	26,0	51,0	77,0	66,2
Pole 136-OHZ	Ap	0–28	4,97	3,98	45,7	62,6	108,3	57,8
	Bv	28–67	6,08	5,03	8,2	48,1	56,3	85,4
	BvC	67–77	6,02	5,01	5,5	45,8	51,3	89,3
	C	77–150	6,03	5,13	3,7	46,7	50,4	92,7
Pole 32-OHZ	Ap	0–27	5,55	4,22	30,7	35,4	66,1	53,6
	Bv	27–45	5,41	4,39	27,0	26,6	53,6	49,6
	BvC	45–76	5,57	4,39	15,2	27,0	42,2	64,0
	C	76–150	5,82	4,45	11,5	35,1	46,6	75,3
Pole 175-OHZ	Ap	0–28	5,91	4,45	26,5	63,4	89,9	70,5
	Bv	28–58	5,89	4,66	6,7	46,5	53,2	87,4
	BvC	58–86	5,77	4,59	7,5	47,2	54,7	86,3
	C	86–150	5,92	4,69	5,5	49,9	55,4	90,1

**Objaśnienia:** Hh – kwasowość hydrolityczna, S – suma zasadowych kationów, CEC – pojemność sorpcyjna,  $V=(S/CEC) \cdot 100$ .

**Tabela 2.** Zawartość węgla organicznego i uziarnienie gleb rdzawych

**Table 2.** Content of organic carbon and texture of Arenosols

Próbka	Poziom	C <sub>org.</sub> , g·kg <sup>-1</sup>	Skład granulometryczny, %			Grupa granul.
			2-0,05	0,05-0,002	<0,002	
			mm			
Las F1	A	19,2	86	7	7	pgdr
	Bv	1,8	87	6	7	pgdr
	BvC	0,5	86	7	7	pgdr
	C	0,2	86	7	7	pgdr
Las F2	A	23,2	88	4	8	pgdr
	Bv	2,2	90	3	7	psdr
	BvC	0,6	87	6	7	pgdr
	C	0,3	91	4	5	psdr
Pole 269j	Ap	15,1	87	7	6	pgdr
	Bv	1,1	85	7	8	pgdr
	BvC	0,3	83	9	8	pgdr
	C	0,2	86	7	7	pgdr
Pole 263g	Ap	15,2	91	5	4	psdr
	Bv	1,2	90	5	5	psdr
	BvC	0,4	86	6	8	pgdr
	C	0,1	89	4	7	psdr
Pole 113c	Ap	12,3	88	5	7	pgdr
	ABv	0,7	91	3	6	psdr
	Bv	0,4	89	6	5	psdr
	C	0,2	86	6	8	pgdr
Pole 84c	Ap	14,1	89	5	6	psdr
	Bv	7,0	90	4	6	psdr
	BvC	1,4	89	4	7	psdr
	Cgg	0,3	94	2	4	pldr
Pole 136-OHZ	Ap	10,5	86	6	8	pgdr
	Bv	0,7	87	5	8	pgdr
	BvC	0,4	86	7	7	pgdr
	C	0,2	86	8	6	pgdr
Pole 32-OHZ	Ap	6,9	96	2	2	pldr
	Bv	0,5	95	2	3	pldr
	BvC	0,3	92	4	4	psdr
	C	0,1	92	3	5	psdr
Pole 175-OHZ	Ap	10,7	90	6	4	psdr
	Bv	0,5	88	5	7	pgdr
	BvC	0,3	87	7	6	pgdr
	C	0,2	89	5	6	psdr

**Objaśnienia:** pldr – piasek luźny drobnoziarnisty, psdr – piasek słabogliniasty drobnoziarnisty; pgdr – piasek gliniasty drobnoziarnisty.

próchnicy glebowej. Zarówno kierunek, jak i tempo przemian glebowej materii organicznej zależy od stopnia jej rozdrobnienia, ale także od stosunków powietrzno-wodnych, temperatury oraz rodzaju użytkowania [Hamza i Anderson 2005, Slepetiene i Slepetyts 2005].

Całkowita zawartość metali w badanych glebach rdzawych była typowa dla gleb niezanieczyszczonych metalami (tab. 3) [Czarnowska i Gworek 1990, Czarnowska 1996, Rozporządzenie... 2002]. Średnia całkowita zawartość Zn, Cu, Mn oraz Fe określona jako zawartość tła geochemicznego (tab. 4) wynosiła w badanych glebach odpowiednio: 15,5; 2,9; 152,2 mg·kg<sup>-1</sup> oraz 8,5 g·kg<sup>-1</sup>. W areale gleb uprawnych w Polsce aż 80% powierzchni zajmują gleby o naturalnej zawartości pierwiastków śladowych. Niewielkie ich nagromadzenie stwierdzono w 17% ogólnej powierzchni gleb uprawnych, natomiast zaledwie 3% to gleby zanieczyszczone metalami [Terelak i in. 2000]. Średnia zawartość Zn i Cu w glebach uprawnych w Polsce to 32,4 i 6,5 mg·kg<sup>-1</sup> [Oleszek i in. 2003].

Rozmieszczenie Fe w profilach badanych gleb należy tłumaczyć wpływem pedogenezy. W przypadku Zn, Cu i Mn zaobserwowano wyraźną tendencję do ich akumulacji w poziomie próchnicznym w wyniku antropogenicznego oddziaływania, na co wskazują wartości wskaźników dystrybucji *DI* i wzbogacenia *EF* (rys. 1–3). Rozpatrując rozmieszczenie żelaza w profilach badanych gleb zaobserwowano tendencję do nagromadzenia tego pierwiastka w poziomach wzbogacenia *Bv* (rys. 4). Na podstawie analizy statystycznej stwierdzono istotnie dodatnią korelację między węglem organicznym a całkowitą zawartością poszczególnych metali (tab. 5). Uwodnione tlenki żelaza wiążą w selektywny sposób Cu i Zn i wpływają na ich stężenie w roztworze glebowym. Pedogeniczny charakter nagromadzenia tlenków żelaza jest czynnikiem determinującym dystrybucję metali w profilu glebowym. Wyniki analizy korelacji potwierdzają interakcje między całkowitą zawartością Fe a poszczególnymi metalami oraz ich formami dostępnymi dla roślin (tab. 5).

Sorpcja metali ciężkich przez związki humusowe w warstwie Oh próchnicy nadkładowej przyczynia się do spowolnienia obiegu pierwiastków. Zawartość metali w poziomie organicznym gleb leśnych jest zazwyczaj kilkakrotnie większa od koncentracji w poziomie mineralnym (próchnicznym) [Malczyk i Kędzia 1996]. Grupy fenolowe i karboksylowe związków humusowych decydują o ilości związanych w glebie metali [Coles i Yong 2006]. Związki humusowe odgrywają także kluczową rolę w transporcie tlenków żelaza [Kretzschmar i Sticher 1997, Barral i in. 1998].

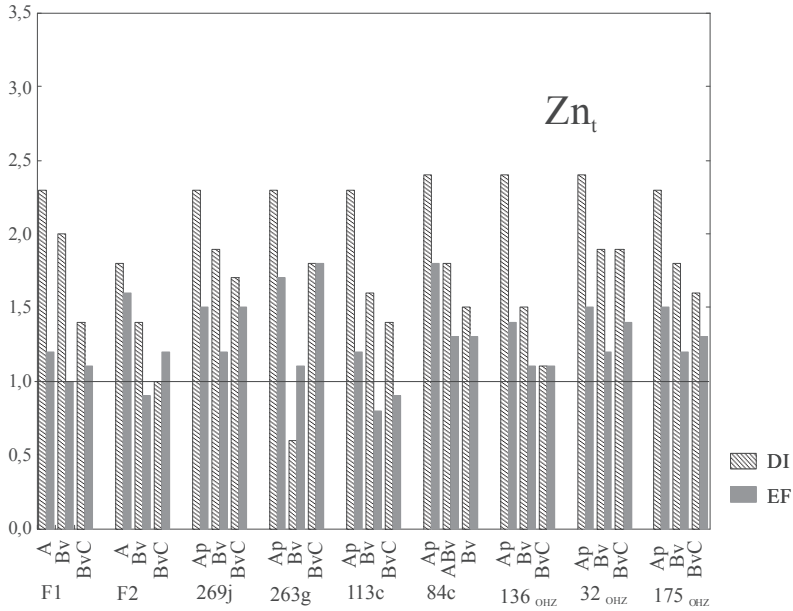
Badane gleby rdzawe, należące do kategorii agronomicznej bardzo lekkich i lekkich, charakteryzowały się w poziomie orno-próchnicznym znaczną zasobnością w biodostępne formy cynku i miedzi (tab. 3), co należy wiązać z kwaśnym odczynem. Stwierdzono istotną dodatnią korelację między kwasowością hydrolityczną a zawartością form metali ekstrahowanych roztworem DTPA (tab. 5). Zawartości Zn<sub>DTPA</sub> oraz Cu<sub>DTPA</sub> oznaczone w poziomie orno-próchnicznym poletek łowieckich wynosiły odpowiednio 0,7–1,8 mg·kg<sup>-1</sup> oraz 0,3–1,2 mg·kg<sup>-1</sup>. Gleby o podobnym uziarnieniu i odczynie, znajdujące się w obrębie Wigierskiego Parku Narodowego, charakteryzowały się większą zawartością Zn i Cu dostępnych dla roślin [Komisarek 2008].



**Tabela 3.** Całkowita zawartość metali oraz ich form ekstrahowanych DTPA

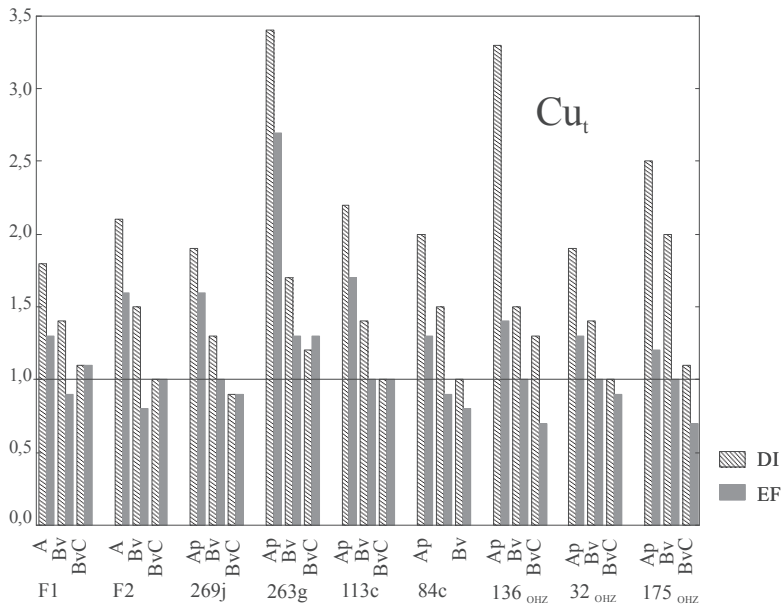
**Table 3.** Total content of metals and their DTPA extractable forms

Próbka	Poziom	Zn <sub>t</sub>	Zn <sub>DTPA</sub>	Cu <sub>t</sub>	Cu <sub>DTPA</sub>	Mn <sub>t</sub>	Mn <sub>DTPA</sub>	Fe <sub>t</sub>	Fe <sub>DTPA</sub>
		mg·kg <sup>-1</sup>						g·kg <sup>-1</sup>	mg·kg <sup>-1</sup>
Las F1	A	33,1	2,5	6,3	0,6	220,1	9,0	14,3	169,7
	Bv	28,7	0,9	4,8	0,2	170,2	0,4	16,2	66,7
	BvC	20,1	0,6	3,7	<0,1	110,5	0,2	9,8	9,5
	C	14,3	0,4	3,5	<0,1	121,1	0,2	8,5	11,7
Las F2	A	38,8	2,0	7,3	0,7	250,2	9,6	13,5	240,9
	Bv	30,2	1,0	5,1	0,1	170,5	5,9	18,3	51,5
	BvC	22,8	0,6	3,5	<0,1	200,4	0,7	10,1	24,4
	C	21,7	0,5	3,5	<0,1	190,8	0,5	10,3	8,7
Pole 269j	Ap	34,3	1,7	6,7	0,6	220,3	1,9	12,2	86,9
	Bv	28,6	1,0	4,6	0,2	170,7	2,0	13,4	30,2
	BvC	26,3	0,3	3,1	0,1	140,1	0,7	9,8	16,6
	C	15,1	0,1	3,5	0,1	150,0	0,6	9,8	7,1
Pole 263g	Ap	35,1	1,2	10,5	1,2	268,3	9,8	11,2	49,0
	Bv	23,7	0,8	5,2	0,4	170,7	4,1	11,8	14,7
	BvC	27,9	0,6	3,8	0,1	100,3	1,2	8,5	22,2
	C	15,1	0,5	3,1	0,1	121,3	8,0	8,4	20,2
Pole 113c	Ap	30,2	1,8	8,3	0,6	218,9	9,1	14,2	77,7
	Bv	21,3	0,8	5,3	0,4	190,1	2,4	14,9	29,4
	BvC	18,2	0,4	3,9	0,3	170,2	1,1	11,0	19,5
	C	13,2	0,1	3,7	0,3	198,2	0,6	7,5	16,4
Pole 84c	Ap	38,8	0,8	5,3	0,6	250,4	5,5	11,5	73,1
	ABv	28,3	0,5	3,8	0,5	179,8	4,1	12,0	51,6
	Bv	23,2	0,2	2,7	0,2	134,4	1,5	9,8	18,3
	C	15,8	0,1	2,6	0,2	164,8	0,3	8,2	14,1
Pole 136-OHZ	Ap	39,2	1,6	7,3	0,3	220,8	14,8	15,3	88,5
	Bv	30,2	0,8	5,1	0,3	200,2	1,6	15,0	19,3
	BvC	23,3	0,3	2,8	0,2	180,1	0,3	11,2	12,6
	Cgg	20,5	0,2	2,2	0,1	114,4	0,3	8,3	17,6
Pole 32-OHZ	Ap	25,4	0,7	4,3	0,6	243,2	0,7	9,3	41,8
	Bv	20,3	0,6	3,2	0,2	98,6	0,3	9,6	18,1
	BvC	20,1	0,5	2,3	0,1	100,3	0,3	7,8	22,3
	C	10,5	0,3	2,2	<0,1	115,5	0,3	7,3	12,3
Pole 175-OHZ	Ap	30,7	0,8	4,7	0,5	270,8	0,8	11,2	28,2
	Bv	24,4	0,6	3,8	0,2	114,3	0,3	11,5	19,3
	BvC	22,1	0,6	2,2	0,1	100,7	0,3	9,5	22,3
	C	13,6	0,5	1,9	0,1	193,9	0,3	8,1	24,7



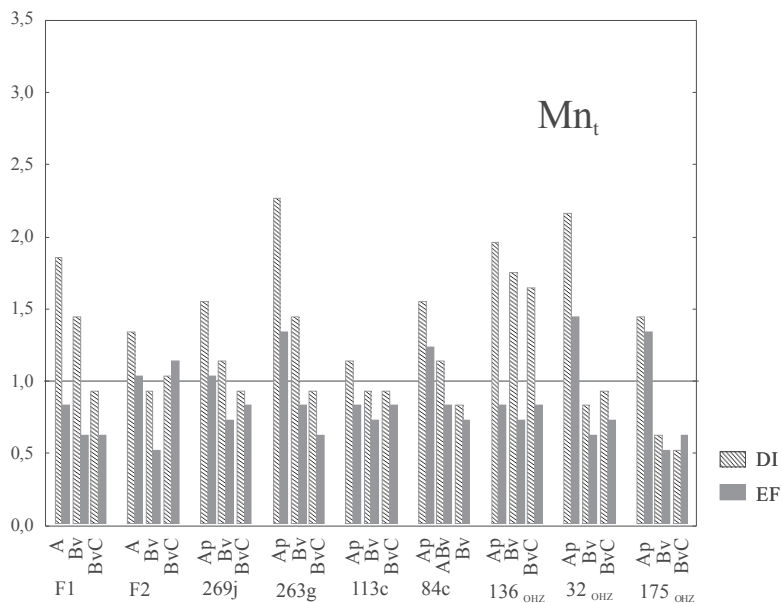
**Rys. 1.** Wartości wskaźników dystrybucji *DI* oraz wzbogacenia *EF* dla  $Zn_t$

**Fig. 1.** Value of factors: distribution *DI* and enrichment *EF* of  $Zn_t$



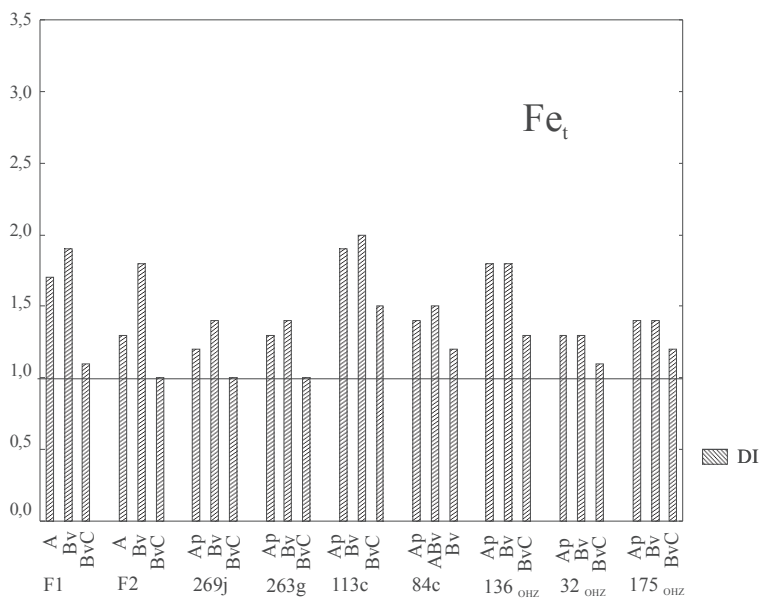
**Rys. 2.** Wartości wskaźników dystrybucji *DI* oraz wzbogacenia *EF* dla  $Cu_t$

**Fig. 2.** Value of factors: distribution *DI* and enrichment *EF* of  $Cu_t$



Rys. 3. Wartości wskaźników dystrybucji  $DI$  oraz wzbogacenia  $EF$  dla  $Mn_t$

Fig. 3. Value of factors: distribution  $DI$  and enrichment  $EF$  of  $Mn_t$



Rys. 4. Wartości wskaźnika dystrybucji  $DI$  dla  $Fe_t$

Fig. 4. Value of distribution factor  $DI$  of  $Fe_t$

**Tabela 4.** Całkowita zawartość metali i dane statystyczne dla poziomu C gleb rdzawych, n=9**Table 4.** Total metal content and selected statistics for C horizon of Arenosols, n=9

Wyszczególnienie	Zn	Cu	Mn	Fe
	mg·kg <sup>-1</sup>			g·kg <sup>-1</sup>
AM	15,5	2,9	152,2	8,5
Med.	15,1	3,1	150,0	8,3
SD	3,5	0,7	35,7	1,0

**Objaśnienia:** AM – średnia arytmetyczna, Med. – mediana, SD – odchylenie standardowe.

W badanych glebach rdzawych zawartość Zn, Cu, Mn i Fe ekstrahowanych roztworem DTPA nie stanowiła zagrożenia dla środowiska glebowego (tab. 3). W poziomie orno-próchnicznym większości poletek łowieckich zawartość ta była optymalna do prawidłowego rozwoju roślin, ale wyraźnie mniejszą (deficytową) zawartość odnotowano w poziomach rdzawienia i skale macierzystej. Z powodu niedoboru metali w glebie cierpią nie tylko rośliny, ale także zwierzęta, które są ich konsumentami. Z badań Gembarzewskiego [2000] wynika, że w Polsce wiele roślin zbożowych charakteryzuje się zbyt małą zawartością metali do prawidłowego, zbilansowanego żywienia zwierząt.

**Tabela 5.** Współczynniki korelacji istotne przy p<0,05**Table 5.** Correlation coefficients significant at p<0.05

Parametr	Hh	Zn <sub>t</sub>	Cu <sub>t</sub>	Mn <sub>t</sub>	Fe <sub>t</sub>	Zn <sub>DTPA</sub>	Cu <sub>DTPA</sub>	Mn <sub>DTPA</sub>	Fe <sub>DTPA</sub>
Corg	0,81	0,77	0,77	0,73	0,40	0,83	0,81	0,69	0,87
Hh		0,69	0,67	0,49	0,61	0,85	0,54	0,64	0,87
CEC	0,91	0,76	0,78	0,64	0,62	0,84	0,67	0,78	0,81
Zn <sub>t</sub>			0,75	0,61	0,68	0,74	0,65	0,63	0,67
Cu <sub>t</sub>				0,69	0,62	0,78	0,82	0,76	0,60
Mn <sub>t</sub>					0,43	0,54	0,76	0,49	0,52
Fe <sub>t</sub>						0,64	0,34	0,51	0,49
Zn <sub>DTPA</sub>							0,60	0,72	0,84
Cu <sub>DTPA</sub>								0,57	0,56
Mn <sub>DTPA</sub>									0,52

Koncentracja Zn<sub>DTPA</sub> w poziomie orno-próchnicznym badanych poletek uprawnych była większa od zawartości krytycznej dla roślin, tj. 0,5–0,8 mg·kg<sup>-1</sup> [Lindsay i Norvell 1978, Singh i in. 1987, Sims i Johnson 1991]. Karamanos i in. [2003] określili deficytową koncentrację Cu<sub>DTPA</sub> na poziomie 0,4 mg·kg<sup>-1</sup>, natomiast Lindsay i Norvell [1978] uznali, że zawartość poniżej 0,2 mg·kg<sup>-1</sup> będzie limitować rozwój roślin. Zawartości krytyczne dla Fe<sub>DTPA</sub> i Mn<sub>DTPA</sub> wynoszą odpowiednio 4,5 i 1,0 mg·kg<sup>-1</sup> [Lindsay i Norvell 1978]. W glebie kilku pole-

tek łowieckich stwierdzono deficytową zawartość manganu oraz miedzi. Wyraźnie większą zawartość  $Fe_{DTPA}$  stwierdzono w poziomie próchnicznym gleb w lasach w porównaniu z poziomem Ap poletek łowieckich. Dodatnia korelacja między zawartością węgla organicznego a zawartością form metali ekstrahowanych roztworem DTPA potwierdza istotną rolę próchnicy w wiązaniu metali [Livens 1991].

Całkowita zawartość Zn i Cu w badanych glebach rdzawych była większa od zawartości, jaką zaobserwowano w glebach rdzawych Lubelszczyzny [Smal i in. 2000] oraz zbliżona do zawartości w glebach bielkowo-rdzawych Kotliny Toruńskiej [Malczyk i Kędzia 1996].

#### 4. WNIOSKI

1. Sposób użytkowania badanych gleb rdzawych nie wpłynął znacząco na zróżnicowanie całkowitej zawartości Zn, Cu, Mn i Fe. Badane gleby nie są zanieczyszczone metalami ciężkimi.
2. Poziom orno-próchniczny gleb większości poletek łowieckich był zasobny w miedź i cynk dostępny dla roślin. Wyraźnie mniejszą (deficytową) zawartość odnotowano w poziomach rdzawienia i skale macierzystej. W poziomie próchnicznym gleb w lasach stwierdzono wyraźnie większą zawartość  $Fe_{DTPA}$  niż w poziomie Ap gleb uprawnych. W glebie kilku poletek łowieckich w całym profilu glebowym stwierdzono bardzo małą zawartość  $Mn_{DTPA}$  i  $Cu_{DTPA}$ , świadczącą o deficycie tych metali.
3. Rozmieszczenie Fe w profilach badanych gleb należy tłumaczyć wpływem pedogenezy, natomiast w poziomie próchnicznym zaobserwowano wyraźną tendencję do akumulacji Zn i Cu w wyniku antropogenicznego oddziaływania.
4. Najwyższą całkowitą zawartość Zn, Cu oraz Mn oraz ich form ekstrahowanych roztworem DTPA stwierdzono w poziomie próchnicznym, co wskazuje na chelatującą rolę próchnicy w wiązaniu tych metali. Zależność tę potwierdziły wyniki analizy korelacji.

#### PIŚMIENNICTWO I AKTY PRAWNE

- ADRIANO D. C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment. Springer, New York: 533.
- BARRAL M. T., ARIAS M., GUÉRIF J., 1998. Effects of iron and organic matter on the porosity and structural stability of soil aggregates. Soil Tillage Research. 46: 261–272.
- BASTA N. T., RYAN J. A., CHANEY R. L. 2005. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concept and metal bioavailability. Environ. Qual. J. 34: 49–63.
- BLASER P., ZIMMERMANN S., LUSTER J., SHOTYK W. 2000. Critical examination of trace element enrichments and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in Swiss forest soils. Sci. Total Environ. 249: 257–280.
- COLES C., YONG R. N. 2006. Humic acid preparation, properties and interaction with metals lead and cadmium. Engin. Geol. 85: 26–32.

- CZARNOWSKA K. 1996. Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych jako tło geochemiczne gleb. *Rocz. Glebozn. T. XLVII SUPL.*: 43–50.
- CZARNOWSKA K., GWOREK B. 1990. Geochemical background values for trace elements in arable soils developed from sedimentary rocks of glacial origin. *Environmental Geochemistry and Health*. 12: 289–290.
- GALUSZKAA. 2007. A review of geochemical background concepts and an examples using data from Poland. *Environ. Geol.* 52: 861–870.
- GEMBARZEWSKI H. 2000. Stan i tendencje zmian mikroelementów w glebach i roślinach z pól produkcyjnych w Polsce. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 471: 1711–179.
- GORLACH E., GAMBUŚ F. 1997. Nawozy fosforowe i wieloskładnikowe jako źródła zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 448a: 139–146.
- HAMZA M. A., ANDERSON W. K. 2005. Soil compaction in cropping systems. A review of the nature, causes and possible solutions. *Soil Till. Res.* 82: 121–145.
- HAYNES R. J. 2005. Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils: an overview. *Adv. Agron.* 85: 221–268.
- HE Z. E., YANG X. E., STOFFELLA P. J. 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J. Trace Elements in Medicine and Biology* 19: 125–140.
- HENDERSON P. J., MCMARTIN I., HALL G. E., PERCIVAL B. J., WALKER D. A. 1998. The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. *Environ. Geology* 34(1): 39–58.
- HORCKMANS L., SWENNEN R., DECKERS J., MAQUIL R. 2005. Local background concentration of trace elements in soils: a case study in the Grand Duchy of Luxembourg. *Catena*. 59: 279–304.
- KABATA-PENDIAS A. 1993. Behavioural properties of trace metals in soils. *Applied Geochem. Suppl.* 2: 3–9.
- KABATA-PENDIAS A. 2004. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. *Geoderma* 122: 143–149.
- KARAMANOS R. E., GOH T. B., HARAPIAK J. T. 2003. Determining wheat responses to copper in prairie soils. *Can. J. Soil Sci.* 83(2): 213–221.
- KOMISAREK J. 2008. Przestrzenna ocena zawartości miedzi i cynku w leśnych glebach płowych bielcowanych powierzchni testowej „Wigry Zintegrowanego Monitoringu Środowiska Przyrodniczego. *Nauka Przyroda Technologie* 2: 3–22.
- KRETZSCHMAR R., STICHER H. 1997. Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of  $\text{Ca}^{2+}$  and trace metals. *Environ. Sci. Technol.* 31: 3497–3504.
- LINDSAY W., NORVELL W. 1978. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, copper. *Soil Sci. Soc. J.* 42: 421–428.
- LIPIŃSKI W., BEDNAREK W. 1998. Występowanie łatwo rozpuszczalnych form metali w glebach Lubelszczyzny w zależności od odczynu i składu granulometrycznego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 456: 399–404.

- LIVENS F. 1991. Chemical reaction of metals with humic material. *Environ. Pollut.* 70: 183–208.
- MALCZYK P., KĘDZIA W. 1996. Metale ciężkie w glebach leśnych wzdłuż drogi wylotowej Bydgoszcz–Inowrocław. *Roczn. Glebozn.* XLVII 3/4: 203–211.
- MARTINEZ C. E., MOTTO H. L. 2000. Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils. *Environ. Pollution.* 107: 153–158.
- MCBRIDE M. B., SPIERS G. 2001. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 32 (1, 2): 139–156.
- OLESZEK W., TERELAK H., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., KUKUŁA S. 2003. Soil, food and agroproduct contamination monitoring in Poland. *Polish J. Environ. Stud.* 12(3): 261–268.
- REIMANN C., FILZMOSEER P., GARRETT R. G. 2005. Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci. Total Environ.* 346: 1–16.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz jakości ziemi.** *Dz.U.* 2002. Nr 165, poz. 1359.
- SALAM A. K., HELMKE P. A. 1998. The pH dependence of free ionic activities and total dissolved concentration of copper and cadmium in soil solution. *Geoderma.* 83: 281–291.
- SHUMANN L. M., HARGROVE W. L. 1985. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron and zinc in soil fractions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49: 1117–1121.
- SLEPETIENE A., SLEPETYS J. 2005. Status of humus in soil under various long-term tillage systems. *Geoderma* 127: 207–215.
- SIMS J. T., JOHNSON G. V. 1991. *Micronutrient Soil Tests.* W: Mortvedt J. J., Cox F. R., Shuman L. M., Walch R. M. (eds) *Micronutrients in Agriculture*, 2<sup>nd</sup> ed. Soil Science Society of America Book series No. 4, Madison, Wisconsin, USA: 427–477.
- SINGH J. P., KARAMANOS R. E., STEWART J. W. B. 1987. The zinc fertility of Saskatchewan soils. *Can. J. Soil Sci.* 67: 103–116.
- SMAL H., LIGĘZA S., MISZTAŁ M. 2000. Całkowita zawartość Zn, Cu, Pb, Cd w glebie i roztworze glebowym w profilach gleb uprawnych i leśnych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 471: 1117–1124.
- STANKIEWICZ M., 1999. Las jako wielkie zbiorowisko roślinne. *Łowiec Polski* 8: 13–14.
- TACK F. M. G., VERLOO M. G., VAN MECHELEN L., VAN RANST E. 1997. Baseline concentration of trace elements as a function of clay and organic carbon contents in soils in Flanders (Belgium). *Sci. Total Environ.* 201: 113–123.
- TERELAK H., MOTOWICKA-TERELAK., STUCZYŃSKI T., PIETRUCH C. 2000. Trace elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in Polish farmland soils. *Biblioteka Monitoringu Środowiska*: 69.
- ZHANG J., LIU C. L. 2002. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China – Weathering features anthropogenic impact and chemical fluxes. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 54(6): 1051–1070.