

Kajetan Dzierżanowski\*, Stanisław W. Gawroński\*

## **ANALIZA ZAWARTOŚCI METALI CIĘŻKICH W GLEBIE I LIŚCIACH MNISZKA LEKARSKIEGO W SĄSIEDZTWIE RUCHLIWEJ ULICY MIEJSKIEJ PRZY UŻYCIU PRZENOŚNEGO SPEKTROMETRU XRF**

### **ANALYSIS OF HEAVY METALS CONTENT IN SOIL AND DANDELION LEAVES IN THE VICINITY OF A BUSY URBAN STREET USING A HANDHELD XRF SPECTROMETER**

**Słowa kluczowe:** metale ciężkie, zanieczyszczenia komunikacyjne, gleba, mniszek lekarski.

**Key words:** heavy metals, transport pollution, soil, dandelion.

#### **Streszczenie**

*Transport drogowy jest głównym źródłem metali ciężkich w terenie zurbanizowanym, dlatego gleby sąsiadujące z jezdniami są znacznie bardziej zanieczyszczone niż gleby na stanowiskach bardziej oddalonych. Podwyższone stężenie metali ciężkich stanowi niebezpieczeństwo dla mieszkańców, którzy przebywają w pobliżu jezdni, gdzie pył z zanieczyszczonej gleby może być unoszenia przez ruch powietrza. Rośliny zmniejszają to zagrożenie przez akumulację zanieczyszczeń na powierzchni liści, pobieranie jonów z roztworu glebowego i ograniczanie unoszenia pyłu z powierzchni gruntu. Przeprowadzono badania mające na celu określenie zawartości metali ciężkich w glebie i liściach mniszka lekarskiego pobranych z różnych odległości od źródła emisji – jezdni. Celem pośrednim była ocena przydatności przenośnego spektrometru XRF do tego typu badań środowiskowych, mimo dość wysokich poziomów detekcji poszczególnych pierwiastków.*

*Stężenie metali różniło się na różnych odległościach od jezdni zarówno w glebie, jak i w liściach mniszka. Stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnych dla ołowiu (1–1,5 m od krawędzi jezdni) i baru (1–7 m od krawędzi jezdni). Wykorzystany w badaniach spektro-*

---

\* *Mgr inż. Kajetan Dzierżanowski, prof. dr hab. Stanisław W. Gawroński – Samodzielny Zakład Przyrodniczych Podstaw Ogrodnictwa, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie, ul. Nowoursynowska 159, 02-776 Warszawa; tel.: 22 593 21 15, 22 593 20 82; e-mail: kajetan\_dzierzanowski@sggw.pl; stanislaw\_gawronski@sggw.pl*

*metr XRF okazał się przydatnym narzędziem do oceny zawartości wybranych metali ciężkich w terenach zurbanizowanych, jednak niektóre ważne metale, jak na przykład kadm, nie są wykrywane.*

### **Summary**

*Road transport is a major source of heavy metals in urban area, thus soils in close vicinity of streets are much more polluted than at more distant sites. Elevated concentrations of heavy metals are dangerous for inhabitants, if their activity is performed close to the street, where polluted soil dust is easily blown out by wind. Plants decrease this danger by accumulating pollutants on their surface, uptaking ions from soil solution and limiting the dust blowing from the ground. Research has been carried out to check the concentration of heavy metals in roadside soils and dandelion leaves collected from different distance to the source of emission – street. The indirect purpose was to check if a handheld XRF spectrometer can be useful in this kind of environmental analysis, even though it has quite high detection limits.*

*Metal concentrations varied depending on the distance to road edge, both in soil and leaves. Limit values in soil for urban areas were exceeded for lead (1–1.5 m from road edge) and barium (1–7 m from the road edge). Used handheld XRF spectrometer appeared to be useful for screening the concentration of selected elements in urban area, while some important metals, such as cadmium, are not detectable.*

## **1. WPROWADZENIE**

Postępująca urbanizacja i wzrost liczby samochodów w ostatnich dekadach wpływają bardzo niekorzystnie na stan środowiska w miastach, zarówno powietrza, jak i gleby. Pyły emitowane przez środki komunikacji zawierają wiele niekorzystnych dla zdrowia substancji, w tym metale ciężkie [Ariola i in. 2006]. Znaczna część emitowanych pyłów jest deponowana na powierzchni gruntów i roślin w pobliżu źródła emisji.

Metale ciężkie mogą stanowić zagrożenie dla środowiska, w tym dla zdrowia człowieka, jeśli ich stężenie jest podwyższone [Järup 2003].

Gleby sąsiadujące z ruchliwymi trasami komunikacyjnymi są szczególnie narażone na podwyższone stężenie metali ciężkich, nawet na terenie miast [Plak i in. 2010]. Zawartość niektórych jonów może w niektórych wypadkach przekraczać dopuszczoną prawem zawartość dla obszarów zurbanizowanych (tab. 1). Powodem tego jest długotrwały proces kumulacji w glebie, zapewniony przez ciągłą emisję zanieczyszczeń w ruchu ulicznym.

**Tabela 1.** Dopuszczalne stężenia metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleby w terenie zurbanizowanym [Rozporządzenie... 2002] oraz poziomy detekcji spektrometru XRF [www.innovx.com] w  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  s.m.

**Table 1.** Limit concentrations of heavy metals in the topsoil in urban area [Rozporządzenie... 2002] and detection limits of XRF spectrometer [www.innovx.com] presented in  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  DW

| Metal    | Dopuszczalne stężenie | Poziom detekcji XRF |
|----------|-----------------------|---------------------|
| Arsen    | 20                    | < 5                 |
| Bar      | 200                   | < 20                |
| Chrom    | 150                   | < 10                |
| Cyna     | 20                    | < 20                |
| Cynk     | 300                   | < 5                 |
| Kadm     | 4                     | < 10                |
| Kobalt   | 20                    | < 10                |
| Miedź    | 150                   | < 10                |
| Molibden | 10                    | < 5                 |
| Nikiel   | 100                   | < 10                |
| Ołów     | 100                   | < 5                 |
| Rtęć     | 2                     | < 5                 |
| Antymon  | –                     | < 20                |
| Mangan   | –                     | < 10                |
| Tytan    | –                     | <10                 |
| Żelazo   | –                     | <10                 |

Ważną rolę w oczyszczaniu środowiska odgrywają rośliny. Mogą one służyć jako filtr zanieczyszczonego powietrza z ulic (głównie drzewa i krzewy), przez co ograniczają rozprzestrzenianie się zanieczyszczeń na większe odległości [Dzierżanowski i in. 2011]. Rośliny w znacznych ilościach pobierają też zanieczyszczenia zgromadzone w glebie. Metale z roztworu glebowego są pobierane wraz z wodą i substancjami odżywczymi [Buszewski i in. 2000, Yun-Guo i in. 2006], przy czym niektóre gatunki roślin są bardziej efektywne od innych [Kabata-Pendias, Krakowiak 1997, Yun-Guo i in. 2006].

Gatunki tworzące trawniki przyuliczne mogą pobierać znaczne ilości metali ciężkich [Albasel, Cottenie 1985]. Jednym z gatunków masowo występujących na terenach zieleni wzdłuż dróg jest mniszek lekarski (*Taraxacum officinale* F.H. Wigg.) – pospolity chwast trawnikowy. Gatunek ten jest uznawany za bioindykator zawartości pierwiastków śladowych w glebie [Kabata-Pendias, Krakowiak 1997], natomiast rośliny z rodziny astrowatych (*Asteraceae*), do której gatunek ten należy, poleca się do fitoremediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi i pierwiastkami promieniotwórczymi [Gawroński i in. 2011].

W badaniach środowiskowych wykorzystuje się wiele metod analitycznych do oznaczenia stężenia metali ciężkich. Większość z nich to czasochłonne i kosztowne analizy chemiczne. Wykorzystanie przenośnych spektrometrów XRF pozwala na ograniczenie kosztów i szybką analizę stężenia wielu pierwiastków w próbach środowiskowych, nawet *in situ*, a przy dużych zawartościach metali uzyskuje się wysoką precyzję pomiaru, porównywalną z analizą GAAS [Halimaa i in. 2009]. Na podwyższenie poziomu detekcji a zarazem zmniejszenie dokładności pomiaru może jednak wpłynąć niski stopień zagęszczenia próby, niskie stężenie metalu i obecność wielu metali prowadząca do powstawania interferencji spektralnych, czego efektem jest między innymi słaba wykrywalność kadmu przy dużej zawartości żelaza [www.innovx.com]. Przybliżone poziomy detekcji poszczególnych pierwiastków są określone przez producenta (tab. 1), ich wysokość natomiast może ulegać zmianie wskutek wyżej wymienionych czynników.

## 2. CEL, MATERIAŁY I METODY

Głównym celem omawianych w pracy badań było oznaczenie stężenia metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleby w sąsiedztwie ruchliwej ulicy oraz w liściach, rosnącego w tej glebie, mniszka lekarskiego, w różnej odległości od krawędzi jezdni. Celem pośrednim była ocena możliwości wykorzystania przenośnego spektrometru XRF w tego typu badaniach.

Obszarem badań był pas wzdłuż Alei Generała Władysława Sikorskiego w Warszawie, o długości około 100 m i szerokości 12 m. Wybrano ruchliwy fragment alei, w którym prawy pas ruchu jest pasem „normalnym”, tzn. nie jest zatoczką ani pasem do skrętu w prawo, gdzie ruch pojazdów odbywałby się fakultatywnie.

Próby gleby i liści mniszka lekarskiego pobrano w kwietniu 2011 r., z różnych odległości od krawędzi jezdni – źródła emisji zanieczyszczeń. Pobrano 16 zbiorczych prób z wierzchniej warstwy gleby, z głębokości 0,0–0,2 m. Na każdą próbę składało się 25 pobrań wykonanych w linii równoległej do jezdni w jednej z szesnastu odległości od krawędzi jezdni (0,1–12 m). Liście mniszka lekarskiego pobierano w tych samych liniach, w jakich pobierano próby glebowe, z zastrzeżeniem, że w odległości krótszej niż 1,5 m od jezdni gleba była na tyle wyjąłowiona, że w tym czasie nie stwierdzono tam obecności żywych roślin. W odległości 5 m od krawędzi jezdni znajduje się szpaler drzew lipy drobnolistnej (*Tilia cordata* Mill.) w rozstawie co 6 m, natomiast między 7–11 m od krawędzi jezdni przebiega szeroki asfaltowy chodnik ze ścieżką dla rowerzystów.

Próby zbiorcze gleby i liści suszono w papierowych torebkach, w 105°C przez 24 godziny, następnie każdą z prób rozcierano w moździerz ceramiczny. Próby gleb dokładnie mieszano i przesiewano na sicie 0,75 mm w celu oddzielenia kamieni, gruzu i większych fragmentów roślin.

Następnie każdą próbę lub jej reprezentatywną część umieszczano w certyfikowanych dla XRF foremkach (Chemplex Industries Inc., USA), o pojemności 10 cm<sup>3</sup>, i tak przygoto-

wane umieszczano na okienku pomiarowym spektrometru XRF Alpha 4000 (Innov-X Systems, USA) w celu oznaczenia całkowitej zawartości metali ciężkich.

Czas analizy każdej próbki ustalono na trzy pomiary po 120 sekund. Wyniki podane na wykresach są średnimi z trzech pomiarów danej próby zbiorczej  $\pm$  błąd standardowy metody pomiarowej generowany przez urządzenie.

W próbach glebowych oznaczono również kwasowość czynną (pH) i przewodność elektryczną (EC) roztworu glebowego, przy użyciu miernika Multi Level 1 (WTW, Polska) i odpowiednich elektrod, ze względu na możliwy wpływ tych parametrów na pobieranie metali przez rośliny. Próby przygotowano zgodnie z metodą opisaną przez Łatę i in. [2007].

Przewodność elektryczna EC jest wskaźnikiem stopnia zasolenia gleby, które w pobliżu jezdni zwiększa się wskutek zimowego odladzania. Ze zwiększeniem zasolenia wiąże się również wzrost wartości pH roztworu glebowego [Bäckström i in. 2004, Wrochna i in. 2006] oraz zmniejszenie zawartości substancji organicznej w glebie [Bäckström i in. 2004].

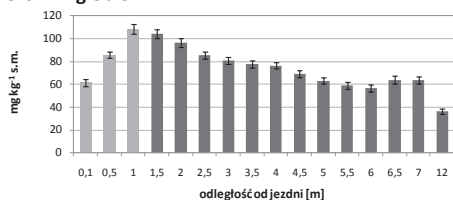
### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

Analiza XRF wykazała różnice w zawartości badanych metali ciężkich w glebie (rys. 1) w różnej odległości od krawędzi jezdni. Średnia zawartość poszczególnych metali w glebie układała się w następującym szeregu: Fe > Ti > Mn > Ba > Zn > Pb > Cu > Cr, przy czym stężenie miedzi w odległości ponad 5 m od jezdni znajdowało się poniżej poziomu detekcji urządzenia. Stężenie pozostałych metali (As, Sn, Cd, Co, Mo, Ni, Hg i Sb) było mniejsze od poziomu ich detekcji we wszystkich próbach glebowych.

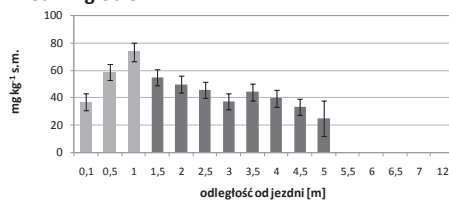
Największe stężenie ołowiu, miedzi i cynku stwierdzono w glebie w odległości 1m od krawędzi jezdni. Stężenie ołowiu w odległości 1–1,5 m przekraczało o kilka procent dopuszczony prawem poziom ołowiu w tego typu glebach, który wynosi 100 mg·kg<sup>-1</sup>.

Przekroczenie normy wykryto również w odniesieniu do baru. Jego stężenie dopuszczalne (200 mg·kg<sup>-1</sup>) było przekroczone w prawie całym badanym pasie, począwszy od 1 m od jezdni do 7 m (do granicy chodnika) o kilkanaście procent, a w odległości 3,5 m nawet o 46%. Zawartość pozostałych badanych metali nie przekraczała poziomów dopuszczalnych.

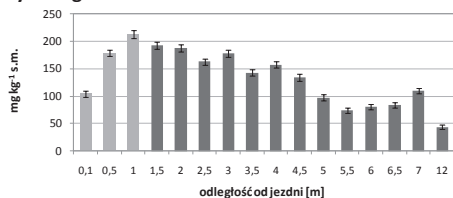
Ołów w glebie



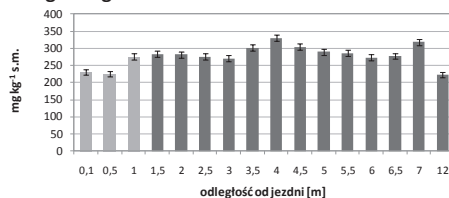
Miedź w glebie



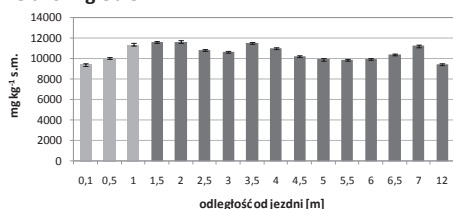
Cynk w glebie



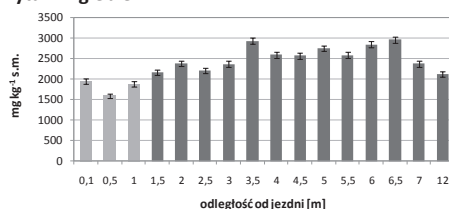
Mangan w glebie



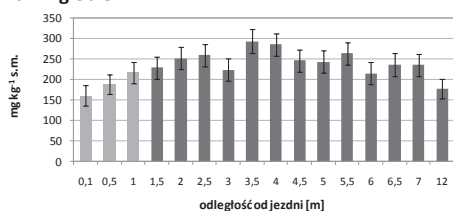
Żelazo w glebie



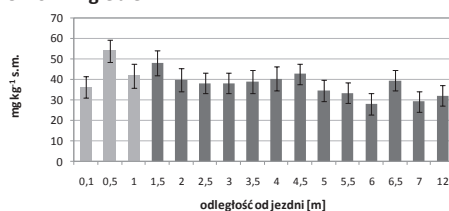
Tytan w glebie



Bar w glebie



Chrom w glebie



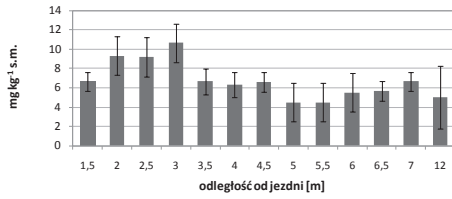
Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w glebie w różnej odległości od jezdni, w mg·kg<sup>-1</sup> s.m.

Fig. 1. Content of heavy metals in soil at different distance to the road edge, in mg·kg<sup>-1</sup> DW

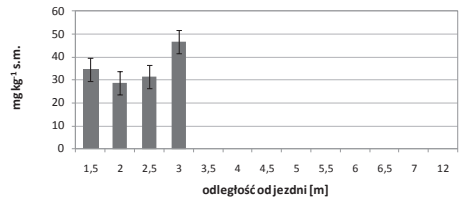
Niskie stężenie metali w glebie bezpośrednio przy krawężniku wynika prawdopodobnie z szybkiego wymywania lub wręcz splukiwania metali z powierzchni gleby podczas opadów deszczu, ponieważ gleba w tym miejscu jest pozbawiona struktury na skutek stosowania znacznych ilości soli do odładzania jezdni.

Średnia zawartość metali w liściach układała się w następującym szeregu: Fe > Ti > Zn > Mn > Sb > Cu > Ba > Mo > Pb, przy czym zawartość miedzi powyżej poziomu detekcji obserwowano jedynie do 3 m od jezdni, poziom baru i antymonu był na granicy detekcji, w związku z czym ich pomiar może być nieprecyzyjny. Stężenie pozostałych metali natomiast było mniejsze niż poziom ich detekcji we wszystkich próbach roślinnych (rys. 2).

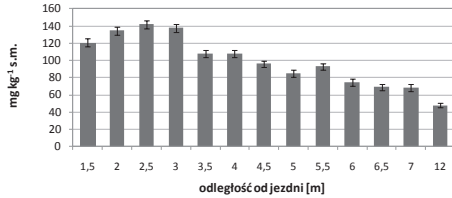
**Ołów w liściach**



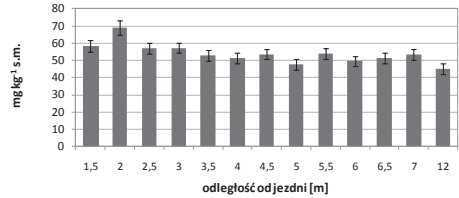
**Miedź w liściach**



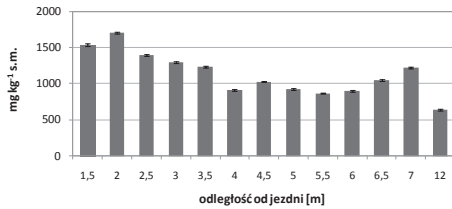
**Cynk w liściach**



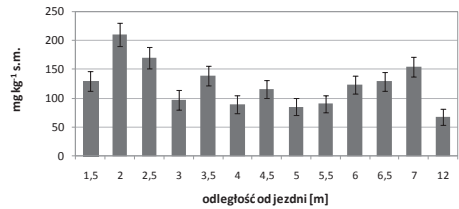
**Mangan w liściach**



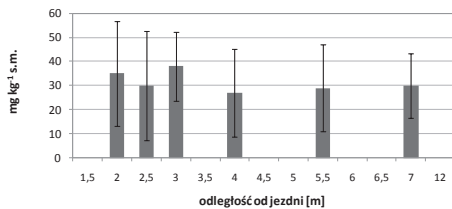
**Żelazo w liściach**



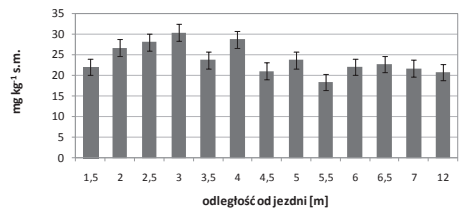
**Tytan w liściach**



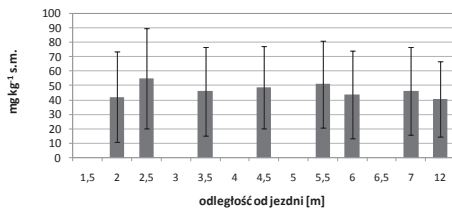
**Bar w liściach**



**Molibden w liściach**



**Antymon w liściach**



**Rys. 2.** Zawartość metali ciężkich w liściach mniszka w różnej odległości od jezdni, w mg·kg<sup>-1</sup> s.m.  
**Fig. 2.** Content of heavy metals in dandelion leaves at different distance to the road edge, in mg·kg<sup>-1</sup> DW

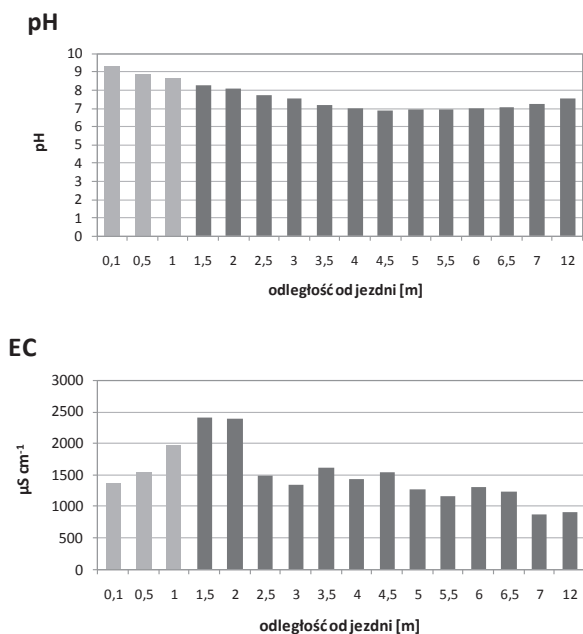
Stężenie Mn, Fe i Ti w liściach mniszka lekarskiego rosło do 2 m, a Pb, Cu, Zn i Mo do 3 m odległości od jezdni, a w dalszej odległości zmniejszało się, przy czym na odcinku od 5,5 m do chodnika (7 m) stężenie ołowiu, żelaza i tytanu nieco się zwiększało.

Zawartość manganu w liściach między 2 a 7 metrem od jezdni utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Podobną stabilizację obserwowano w odniesieniu do molibdenu w odległości 4,5–7 m od jezdni. Stężenia większości metali osiągały najmniejszą wartość w największej odległości od jezdni – 12 m, za chodnikiem.

Zawartości poszczególnych metali ciężkich w materiale roślinnym zależą może od wielu czynników, między innymi od pH i zasolenia gleby. Wysokie stężenie soli może ograniczyć pobieranie wody i tym samym znajdujących się w niej jonów przez zwiększenie potencjału osmotycznego roztworu glebowego. Wysokie pH natomiast skutkuje unieruchomieniem metali w glebie przez powstanie m.in. węglanów i fosforanów.

W badanej glebie stwierdzono bardzo wysokie pH – 9,28, bezpośrednio przy jezdni. Wraz z odległością zmniejszało się ono do 6,86, w odległości 4,5 m, a następnie nieco wzrastało.

Przewodność elektryczna roztworu zwiększała się do odległości 1,5 m ( $2403 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), a następnie w odległości 2,5 m była już znacznie mniejsza ( $1494 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) i dalej nieznacznie się zmniejszała (rys. 3).



**Rys. 3.** Parametry roztworu glebowego: pH i EC

**Fig. 3.** Soil solution parameters: pH and EC



Na pobieranie metali przez mniszek lekarski na badanym obszarze mogły wpływać również inne właściwości gleby. Jednym z takich czynników jest zawartość substancji organicznej [Kwiatkowska-Malina, Maciejewska 2009], która w pasach zieleni w sąsiedztwie jezdni obniża się w wyniku stosowania soli zimą [Bäckström i in. 2004].

#### 4. WNIOSKI

1. Stężenie metali ciężkich w glebie pasa zieleni wzdłuż Alei Generała Sikorskiego jest podwyższone, a w niektórych przypadkach przekracza poziom dopuszczalny – dotyczy to baru i ołowiu.
2. Stężenie ołowiu, miedzi i cynku największe wartości przyjmuje w odległości 1 m od krawędzi jezdni, baru w odległości 3,5 m, manganu w odległości 4 m i tytanu – 6,5 m. Stężenia te następnie maleją wraz ze zwiększaniem odległości. Różnice w stężeniu żelaza i chromu na różnych odległościach do 12 m od jezdni nie są tak wyraźne.
3. Stężenie metali ciężkich w liściach mniszka lekarskiego rosnącego w pasie zieleni zmienia się wraz z odległością od jezdni. Największe stężenia oznaczono między drugim i trzecim metrem, najmniejsze natomiast w najdalszej badanej odległości 12 m.
4. Przenośny spektrometr XRF jest użytecznym narzędziem do szybkiej oceny zawartości większości metali ciężkich w środowiskowych próbach glebowych i roślinnych, pod warunkiem dużego ich stężenia. Stężenie metali poza kilkoma wyjątkami (Cd, Sn, Mo i Hg) jest wykrywalne znacznie poniżej poziomu dopuszczonego prawem.

***Badania finansowane z Grantu Norweskiego poprzez Norweski Mechanizm Finansowy #PNRF-193-AI-1/07 oraz z dotacji celowej na prowadzenie badań naukowych służącej rozwojowi młodych naukowców #505-10-04050050.***

#### PIŚMIENNICTWO

- ALBASEL N., COTTENIE A. 1985. Heavy metal contamination near major highways, industrial and urban areas in Belgian grassland. *Water, Air, and Soil Pollution* 24: 103–109.
- ARIOLA V., D'ALESSANDRO A., LUCARELLI F., MARCAZZAN G., MAZZEI F., NAVA S., GARCIA-ORELLANA I., PRATI P., VALLI G., VECCHI R., ZUCCHIATTI A. 2006. Elemental characterization of PM10, PM2.5 and PM1 in the town of Genoa (Italy). *Chemosphere* 62(2): 226–232.
- BÄCKSTRÖM M., KARLSSON S., BÄCKMAN L., FOLKESON L., LIND B. 2004. Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research* 38(3): 720–732.
- BUSZEWSKI B., JASTRZĘBSKA A., KOWALKOWSKI T., GÓRNA-BINKUL A. 2000. Monitoring of Selected Heavy Metals Uptake by Plants and Soils in the Area of Toruń, Poland. *Polish Journal of Environmental Studies* 9(6): 511–515.

- DZIERŻANOWSKI K., POPEK R., GAWROŃSKA H., SÆBØ A., GAWROŃSKI S.W. 2011. Deposition of particulate matter of different size fractions on leaf surfaces and in waxes of urban forest species. *International Journal of Phytoremediation* 13: 1037–1046.
- GAWROŃSKI S.W., GREGER M., GAWROŃSKA H. 2011. Plant Taxonomy and Metal Phytoremediation. In: Sherameti I., Varma A. (red.). *Detoxification of Heavy Metals* 1st ed. Series: Soil Biology Vol. 30. Springer-Verlag, Berlin.
- HALIMAA P., HASSINEN V., PERÄNIEMI S., KÄRENLAMPI S., TERVAHAUTA A. 2009. Rapid screening of leaf metal content with Innov-X handheld XRF analyzer. Materiały konferencyjne "Plant Abiotic Stress – from signaling to development". Tartu, Estonia, 2009.
- JÄRUP L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin* 68: 167–182.
- KABATA-PENDIAS A., KRAKOWIAK A. 1997. Useful phytoindicator (dandelion) for trace metal pollution. W: Andren, A.W., Bober T.W. (red.). *The 5th international conference proceedings: transport, fate and effects of silver in the environment*: 145–150.
- KWIATKOWSKA-MALINA J., MACIEJEWSKA A. 2009. Wpływ materii organicznej na pobieranie metali ciężkich przez rzodkiewkę i facelię. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 40: 217–223.
- ŁATA B., STANKIEWICZ-KOSYL M., WIŃSKA-KRYSIAK M. 2007. Przewodnik do ćwiczeń z uprawy roli i nawożenia roślin ogrodnich. Wydawnictwo SGGW, Warszawa.
- PLAK A., BARTMIŃSKI P., DĘBICKI R. 2010. Wpływ transportu publicznego na zawartość wybranych metali ciężkich w glebach sąsiadujących z ulicami Lublina. *Proceedings of ECOpole* 4(1): 167–171.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi** (Dz.U. 2002, Nr 165, poz. 1359, załącznik).
- WROCHNA M., GAWROŃSKA H., GAWROŃSKI S.W. 2006. The effect of de-icing roads on neighbouring soil environment and vegetation. *International Conference "Soil Protection strategy – Needs and Approaches for Policy Support"*. IUNG-PIB, Puławy.
- [www.innovx.com](http://www.innovx.com)
- YUN-GUO L., HUI-ZHI Z., GUANG-MING Z., BAO-RONG H., XIN L. 2006. Heavy Metal Accumulation in Plants on Mn Mine Tailings. *Pedosphere* 16(1): 131–136.