

Aleksandra Ibragimow*
Grażyna Głosińska**
Marcin Siepak ***
Barbara Walna****

**WSTĘPNE BADANIA ZANIECZYSZCZENIA METALAMI
CIĘŻKIMI OSADÓW RÓWNIN ZALEWOWYCH LUBUSKIEGO
PRZEŁOMU ODRY**

**Preliminary study of heavy metal pollution
in the floodplain sediments of the Lubusz Oder Gap**

Abstract: Floodplains are places of accumulation and secondary release of heavy metals. The polluted water sediments which are stable during normal river flows can erode in the times of floodings and high water stages. In such periods, the pollution of the channel sediments, river waters and the floodplains increases. In environmental research, determining the total metal content does not provide information about their mobility or accessibility as the toxic effects depend on their chemical form. In this paper, single extraction procedures have been used to determine the forms of easily accessible metals. Three types of extractants have been used: neutral salt solution (0.01M calcium chloride), mineral acid solution (0.1M hydrochloric acid) and complexing reagents (solutions: 0.02M ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and 0.005M diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA)), to determine the extraction effectiveness of the reagents used vis-à-vis selected metals. On this basis, we have presented the results of preliminary research of pollution with selected heavy metals (cadmium, chrome, copper,

* Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Wydział Nauk Geograficznych i Geologicznych
Collegium Polonicum w Słubicach
ul. Kościuszki 1, 69–100 Słubice, ibrisej@amu.edu.pl

** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu,
ul. Kościuszki 1, 69–100 Słubice, graglo@amu.edu.pl

*** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Zakład Hydrogeologii i Ochrony Wód
ul. Maków Polnych 16, 61–606 Poznań, siep@amu.edu.pl

**** Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Stacja Ekologiczna w Jeziorach
62-050 Mosina, Barbara.Walna@amu.edu.pl

nickel, lead, zinc, iron and manganese) of the Middle Odra valley near Rybocice and Kunice. Higher total metal concentration levels have been found, and higher volumes of metals extracted with specific extracting reagents in the areas flooded by the Oder as compared to the areas lying beyond the flood embankments.

Słowa kluczowe: metale ciężkie, formy biodostępne metali, ekstrakcja pojedyncza, Lubuski Przełom Odry, równiny zalewowe.

Key words: heavy metals, bioavailable forms of metals, single extraction, Lubusz Oder Gap, floodplains.

Autorzy dziękują prof. zw. dr. hab. Jerzemu Siepakowi za zainicjowanie tematyki zanieczyszczenia dolin rzecznych i cenne wskazówki w czasie prowadzonych badań.

WSTĘP

Środowiskowe konsekwencje zanieczyszczenia środowisk rzecznych metalami ciężkimi to degradacja siedlisk lądowych oraz zubożenie życia roślin i zwierząt w systemach rzecznych. Poprzez łańcuch pokarmowy wpływ zanieczyszczeń może także wychodzić poza środowisko rzeczne (Marcus, 1991; Luthy i in., 2003). Metale ciężkie stanowią jeden z ważnych czynników stanowiących zagrożenie dla życia organizmów, gdyż wprowadzone do środowiska przyrodniczego podlegają biologicznej akumulacji. Dotyczy to szczególnie takich metali jak kadm (Cd), cynk (Zn), rtęć (Hg), miedź (Cu) i ołów (Pb) (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Toksyczne działanie metali ciężkich przejawia się już przy niewielkich koncentracjach. Mogą one zaburzać prawidłowe funkcjonowanie organizmów żywych, powodować mutagenność, teratogenność i kancerogenność. W ciągu ostatnich dekad nacisk na analityczne techniki służące ocenie wpływu metali na środowisko zmienił się z prostego oznaczenia stężeń całkowitych metali w kierunku skomplikowanego frakcjonowania różnorodnych matryc środowiska. O stopniu zagrożenia decydują bowiem nie tyle ich całkowite ilości obecne w różnych komponentach środowiska, ale te formy metali, które są aktualnie lub potencjalnie bioprzyswajalne (Quevauviller, 2002).

Odra jest znaczącym odbiornikiem różnorodnych zanieczyszczeń. Wynika to z dużej gęstości zaludnienia i intensywnej industrializacji jej zlewni w górnym biegu. Prowadzone badania stwierdzają dominujący wpływ górnictwa, hutnictwa rud metali, zakładów produkcji barwników, przemysłu elektronicznego i ścieków komunalnych na zanieczyszczenie metalami aluwiów Odry (Bójakowska, Sokołowska, 1998). Ciszewski (2006) podaje, że największym źródłem metali ciężkich w zlewni Odry w latach 90-tych ubiegłego wieku był kombinat hutniczo-koksowniczy w Trzyńcu (1,3 tony metali na dobę). Istotnym

źródłem były także huty miedzi w Legnicko Głogowskim Okręgu Miedziowym, a także duże miasta Śląska (Przewłocki i in., 1992). Badania fluwialnej akumulacji osadów i związanych z nimi metali ciężkich doprowadziły do podkreślenia znaczenia równin zalewowych jako długotrwałych zbiorników zanieczyszczeń (Walling i in. 2003; Owens i in., 1999). Zdeponowane zanieczyszczenia powodują znaczną redukcję ładunku transportowanego przez rzekę do ujścia (Taylor, 1996; Zhao i in., 1999; Hudson–Edwards i in., 1999; Leece, Pavlowsky, 1997; Miller, 1997). Szacuje się, że dla Odry jest to około 40–50% ładunku (Lewandowski, Przewłocki, 1992). Badania zawartości metali prowadzone od 1990 roku przez Państwową Inspekcję Ochrony Środowiska wykazały, że osady rzeczne Odry we Wrocławiu i Krośnie Odrzańskim należą do najbardziej zanieczyszczonych cynkiem i ołowiem w Polsce (Bojakowska, Sokołowska, 1993). Badania późniejsze (Adamiec, Helios-Rybicka, 2002; Boszke i in., 2004) wskazują, że pomimo zauważalnego spadku zanieczyszczenia metalami ciężkimi, stężenia kadmu, ołowiu, cynku i miedzi wielokrotnie przekraczają wartości tła geochemicznego. Badania osadów korytowych Lubuskiego Przełomu Odry metodą ekstrakcji sekwencyjnej wykazały znaczną mobilność metali, głównie cynku i kadmu (Głosińska i in., 2005).

Mobilność związków metali ciężkich w glebie jest zależna od ich rozpuszczalności. Decyduje o tym wiele czynników – głównie odczyn gleby, pojemność sorpcyjna i potencjał oksydacyjno-redukcyjny, a także skład granulometryczny i zmiany wilgotności. W glebach niezanieczyszczonych metale ciężkie występują głównie w minerałach pierwotnych w stosunkowo niemobilnych formach, ale w wyniku procesów wietrzenia są one stopniowo mobilizowane do form dostępnych roślinom. W glebach zanieczyszczonych metale ciężkie występują w bardziej labilnych formach – są sorbowane, kompleksowane oraz współstrącane z cząstkami gleby i w odpowiednich warunkach fizyczno-chemicznych zwiększają pulę potencjalnie dostępnych metali (Lopez-Sanchez i in., 2002; Quevauviller, 2002).

Do oznaczania dostępnych form metali ciężkich zawartych w osadach i glebach stosowane są różne procedury ekstrakcji – ekstrakcja pojedyncza, z użyciem różnych ekstrahentów, a także ekstrakcja sekwencyjna. Metody ekstrakcji sekwencyjnej opierają się na stopniowym uwalnianiu metali występujących w różnych formach specyficznych za pomocą ekstrakcji specyficznymi ekstrahentami. Kolejne frakcje chemiczne uzyskiwane są przy użyciu coraz to silniejszych ekstrahentów, w coraz bardziej agresywnych warunkach ekstrakcji (Tessier i in., 1979; Hulanicki, 1998). Metody ekstrakcji pojedynczej polegają na poddawaniu próbki gleby działaniu jednego ekstrahenta w celu oznaczenia form metali rozpuszczalnych w roztworach ekstrakcyjnych dobranych tak, aby odzwierciedlały biologiczną przyswajalność danego metalu dla roślin lub organizmów (formy przyswajalne) oraz podatność metali na wymywanie (głównie gleb silnie zanieczyszczonych i odpadów) (Karczevska, 2002). Stanowi

ona prostą i szybką metodę dostarczającą informacje o potencjalnym ryzyku środowiskowym (Cook, Parker, 2005). Stosuje się tu przede wszystkim tzw. „delikatne ekstrahenty”, do których zalicza się roztwory soli obojętnych (np., chlorek potasu (KCl), chlorek wapnia (CaCl_2), azotan sodowy (NaNO_3)), kwasy o różnym stężeniu (np., 0,1M kwas chlorowodorowy (HCl), 1M HCl) i roztwory związków kompleksujących np., kwas etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), kwas dietylenotriaminopentaoctowy (DTPA) (Quevauviller, 2002). Procedury ekstrakcji pojedynczej w porównaniu z ekstrakcją sekwencyjną redukują używanie agresywnych kwasów oraz możliwość popełnienia błędów podczas realizacji poszczególnych etapów ekstrakcji (Pijnenburg i in., 2007). Roztwory soli obojętnych uwalniają przede wszystkim kationy frakcji wymiennej. Rozcieńczone kwasy ekstrahują metale ciężkie, frakcji wymiennej, węglanowej, związane z tlenkami żelaza i manganu oraz z substancją organiczną. Związki kompleksujące ekstrahują metale frakcji wymiennej oraz organicznej (Karczewska, 2002).

Celem przeprowadzonych badań było (1) wstępne rozpoznanie poziomu stężeń całkowitych metali ciężkich w osadach fluwialnych równin zalewowych środkowej Odry, tj., kadmu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu, cynku, manganu, żelaza, zdeponowanych na obecnym i dawnym obszarze zalewowym, a także (2) oznaczenie form łatwo dostępnych oraz (3) określenie skuteczności ekstrakcyjnej użytych odczynników w odniesieniu do badanych metali.

Przewiduje się kontynuację badań dla większej liczby próbek w kilkunastu przekrojach.

TEREN BADAŃ

Środkowy odcinek Odry, zwany też Lubuskim Przełomem Odry, należy do obszaru Natura 2000 – Dolina Środkowej Odry PLB080004 (Ryc. 1.).

Próbki gleb pobierano z trzech przekrojów poprzecznych względem wału przeciwpowodziowego, Rybocice 1 – R1, Rybocice 2 – R2 i Kunice – K (Tabela 1.). W każdym przekroju pobrano dwie zbiorcze próbki gleb w odległości ok. 10 m od wału przeciwpowodziowego, z obecnego obszaru zalewowego, ograniczonego wałem przeciwpowodziowym (A) oraz z dawnego obszaru zalewowego, za wałem przeciwpowodziowym (B).

Tab. 1. Charakterystyka miejsc pobierania próbek

Tab. 1. Characteristics of the sampling site

Parametr	Nazwa stanowiska					
	R1A	R1B	R2A	R2B	KA	KB
km rzeki	574		570		564	
Szerokość doliny [m]	ok. 360		ok. 260		ok. 130	



Ryc. 1. Teren badań – równiny zalewowe a) przy niskim stanie wód, b) podczas wyżówek wiosennych (fot. Aleksandra Ibragimow)

Fig. 1. Study area – floodplains a) at low water level, b) at high water-stages in spring (photo by A. Ibragimow)

METODY

Próbki osadów fluwialnych pobierano w kwietniu 2009 r. z powierzchniowej warstwy gleby (0–20 cm) do plastikowych woreczków. W laboratorium próbki gleb suszono w temperaturze pokojowej, a następnie przesiano przez stylonowe sito o średnicy oczek 2 mm (zgodnie ze standardami Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego (Polskie..., 2008)).

W badanych próbkach oznaczono zawartość materii organicznej poprzez określenie straty prażenia w temperaturze 550°C. Stężenie całkowite określono po rozpuszczeniu próbek w wodzie królewskiej (PN-ISO 11466), natomiast ekstrakcje pojedyncze prowadzono przy użyciu odczynników i warunków ekstrakcji podanych w tabeli 2. (Quavaviller, 2002; Karczewska, Kabała, 2008).

Tab. 2. Warunki prowadzenia ekstrakcji pojedynczych

Tab. 2. Conditions for carrying out single extractions

Odczynnik ekstrahujący	Stosunek gleby do roztworu (g,ml)	Czas mieszania w mieszadle rotacyjnym
0,01M chlorek wapnia (CaCl ₂)	1,10	2 h
0,1M chlorowódór (HCl)	1,10	1 h
0,02M roztwór soli sodowej kwasu etylenodiaminotetraoctowego (EDTA)	1,5	0,5 h
0,005M roztwór kwasu dietylenotriaminopentaoctowego (DTPA)	1,2	2 h

Stężenia metali ciężkich (kadmu, chromu, miedzi, ołowiu, cynku, niklu, manganu i żelaza) w uzyskanych ekstraktach określono techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (F-ASA). Do oznaczeń wykorzystano szybko-sekwyjny spektrometr absorpcji atomowej SpectrAA 280 FS firmy Varian.

Precyzję pomiarów określono na podstawie współczynnika zmienności (CV), dla którego przyjęte kryterium akceptacji wynosiło 15%. Jego wartość była najniższa w przypadku ekstrakcji 0,1M HCl (od 3 do 12%). Wyższe wartości współczynnika zmienności, odpowiadają ekstrakcji związkami kompleksującymi (od 2 do 17%).

WYNIKI I DISKUSJA

Zawartości materii organicznej na obecnym obszarze zalewowym wynosiła od 8 do 17% oraz na dawnym obszarze zalewowym od 1 do 3%. W utworach madowych na terenie Polski zanotowano nieznacznie niższe zawartości, w granicach od 1,2 do 16,4% (Myślińska, 2004), a w madach w okolicy Słubic dużo niższe – od 1,6 do 4,2% (ibidem, 2004). Ze względu na wstępny charakter badań nie prowadzono rozdziału na frakcje granulometryczne.

Stężenia całkowite metali

Stwierdzono, że stężenia całkowite wszystkich oznaczanych metali były wyższe w próbkach gleb pobranych na obecnym obszarze zalewowym od stężeń metali w próbkach gleb pobranych na dawnym obszarze zalewowym (Tabela 3.).

Stężenia kadmu wahały się od 1,44 do 7,04 mg/kg i w próbkach gleb aktualnie zalewanych przekraczały czterokrotnie wartości stężeń oznaczone w glebach dawniej zalewanych. W porównaniu z wartością tła geochemicznego dla tego metalu (Lis, Pasieczna, 1995), są to wielkości świadczące o znacznym zanieczyszczeniu tym metalem badanych osadów fluwialnych. Analizy wyników wcześniejszych badań (Bojakowska, Sokołowska, 1992, 1993, 1998; Helios-Rybicka i in., 2000; Boszke i in., 2004; Głosińska i in., 2005) wykazały, iż metal ten stanowi największe zagrożenie dla środowiska Odry. Na odcinku środkowej Odry stężenia kadmu w osadach aluwialnych wynosiły od <0,5 do 6,6 mg/kg i były one o połowę niższe od stężeń w górnym odcinku Odry (od <0,5 do 11,9 mg/kg) (Bojakowska, Sokołowska, 1998). W późniejszych latach stężenie tego metalu we frakcji <20 µm osadów dennych górnej i środkowej Odry wynosiło od 3 do 91,7 mg/kg (Helios-Rybicka i in., 2000). Stężenia kadmu w glebach równin zalewowych badanego odcinka Odry są porównywalne z zanieczysz-

zeniem obserwowanym w dolinie rzeki Kilmastulla (Irlandia), oddalonej o 2–3 km od nieczynnych kopalń i będącej w obszarze ich oddziaływania (Aslibekian, Moles, 2003) oraz dolinach rzek Scheldt i Leie (Vandecasteele i in., 2004).

Oznaczone stężenia niklu zmieniały się od 9,17 do 60,1 mg/kg, chromu od 5,39 do 81,0 mg/kg oraz miedzi od 5,70 do 129 mg/kg. Wcześniejsze badania wykazały nieco niższe stężenia niklu w aluwialnych Odry Środkowej, wynoszące od 3 do 42 mg/kg (Bojakowska, Sokołowska, 1998), a wyniki badań frakcji <20 µm osadów dennych górnej i środkowej Odry (Helios-Rybicka, 2000) wykazały stężenia niklu od 37,1 do 121,7 mg/kg. Stężenia miedzi w aluwialnych Odry Środkowej określone przez Bojakowską i Sokołowską (1998) przyjmowały wartości od 5 do 276 mg/kg, a w badaniach późniejszych (Helios-Rybicka, 2000) wartości stężeń tego metalu wynosiły od 28,5 do 1259,1 mg/kg. Stężenia miedzi oznaczone na badanym terenie są znacznie niższe od stwierdzonych w glebach doliny dolnej Wisły (Dąbkowska-Naskręt i in., 2000), a zbliżone do wartości stężeń miedzi w glebach dolin rzek Scheldt i Leie (Vandecasteele i in., 2004).

Najwyższe stężenie ołowiu w badanych próbkach wystąpiło na obszarze obecnie zalewanym (R1A) i wyniosło 242 mg/kg, co dziesięciokrotnie przekracza wartość tła geochemicznego (Lis, Pasieczna, 1995). Zawartość ołowiu w osadach aluwialnych Odry świadcząca o zanieczyszczeniu osadów tym metalem została stwierdzona przez Bojakowską i Sokołowską (1998) na całej długości rzeki – stężenie tego metalu wynosiło od 3 do 681 mg/kg. Zaobserwowane stężenia ołowiu na badanym obszarze zalewowym są niższe od zawartości ołowiu w dolinach rzek Scheldt i Leie w Belgii (Vandecasteele i in., 2004).

Stężenia cynku w badanych próbkach wynosiły od 23,6 do 1005 mg/kg. Wyjątkowo wysokie stężenia zanotowano na obszarze obecnie zalewanym. Przekraczały one nawet dwudziestokrotnie wartości tła geochemicznego (Lis, Pasieczna, 1995). Wcześniejsze badania (Sokołowska, Bojakowska, 1998) wykazały podobne stężenia cynku (od 39 do 1663 mg/kg). Znacznie niższe stężenia cynku stwierdzono na użytkowanych rolniczo i nawożonych glebach doliny dolnej Wisły (Dąbkowska-Naskręt i in., 2000), natomiast podobne wartości oznaczono w dolinach rzek Scheldt i Leie (Vandecasteele i in., 2004).

Stężenia metali litogenicznych, tj. manganu i żelaza, były najwyższe spośród badanych metali i przyjmowały następujące wartości, dla manganu od 110 do 2016 mg/kg i żelaza od 5356 do 51045 mg/kg. Są to wartości stosunkowo wysokie w porównaniu z zawartością tych metali w dolinie dolnej Wisły (Dąbkowska-Naskręt i in., 2000), przy naturalnej zawartości manganu w glebach Polski zwykle nie przekraczającej 500 mg/kg (Lis, Pasieczna, 1995). Zawartość żelaza w glebach aluwialnych doliny Odry wg danych Atlasu geochemicznego (Lis, Pasieczna, 1995) może dochodzić do 4%.

Przedstawione powyżej wyniki oznaczenia stężeń całkowitych metali ciężkich porównane zostały ze stężeniami dopuszczalnymi dla gleb z grupy A, tj. położonymi na terenach specjalnie chronionych (Tabela 3.), które określone zostały w Rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Rozporządzenie..., 2002). Okazało się, że stężenia całkowite przekraczają wartości stężeń dopuszczalnych dla cynku (stanowisko R1A, R2A, R2B, KA), ołowiu (stanowisko R1A, R2A), miedzi (stanowisko R1A, R2A), chromu (stanowisko R1A, R2A), niklu (stanowisko R1A, R2A), kadmu (dla wszystkich stanowisk).

Tab. 3. Stężenia całkowite badanych metali ciężkich [mg/kg] w porównaniu ze stężeniami dopuszczalnymi określonymi w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z 2002 r.
Tab. 3. Total concentration of analysed heavy metals [mg/kg] as compares to permissible concentrations stipulated in the 2002 Regulation of the Environment Minister

Metal	R1	R2	K	R1	R2	K	Stężenia dopuszczalne
	A			B			
Kadm	7,04	5,62	1,69	1,81	2,39	1,44	1
Nikiel	60,1	52,2	12,7	12,9	22,3	9,17	35
Chrom	81,0	68,1	8,77	5,81	20,7	5,39	30
Miedź	129	106	15,1	5,70	32,9	8,77	50
Ołów	242	170	44,3	24,5	59,0	25,8	100
Cynk	1006	734	121	23,6	217	40,8	50
Mangan	2016	1211	636	110	315	293	–
Żelazo	51045	35729	7786	8054	12434	5356	–

Ekstrakcje pojedyncze

Stężenia oznaczanych metali uwolnionych w wyniku ekstrakcji pojedynczej przedstawiono w tabeli 4.

Najbardziej skutecznym ekstrahentem dla kadmu okazał się 0,1M kwas chlorowodorowy (HCl). Uzyskano stężenia od 0,33 mg/kg do 4,98 mg/kg, co stanowi od 19,3 do 88,6% stężenia całkowitego. Wartości najwyższej efektywności ekstrakcji kwasem chlorowodorowym (HCl) odpowiadają zawsze osadom z obecnego terenu zalewowego (A). Podobna prawidłowość widoczna jest także dla dwóch pozostałych ekstrahentów – kwasu dietylenotriaminopentaoctowego (DTPA) i kwasu etylenotriaminotetraoctowego (EDTA). Skuteczność ekstrakcji kadmu roztworem EDTA z próbek gleb ograniczonych wałem przeciwpowodziowym (A) w przekroju Rybocice 2 (65,1%) była porównywalna

Tab. 4. Stężenia metali uzyskane w wyniku zastosowania różnych ekstrahentów i zawartość procentowa w stosunku do całkowitej zawartości metali (<det. – poniżej granicy oznaczalności)

Tab. 4. Metal concentrations obtained by using various extractors and percentage share as compared to total metal content (<det. – below determination boundary)

Metal	Próbka	Roztwór ekstrakcyjny							
		0,01M CaCl ₂		0,02M DTPA		0,1M HCl		0,02M EDTA	
		mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%	mg/kg	%
Kadm	R1A	0,12	1,7	2,23	31,7	4,55	64,7	3,66	52,1
	R2A	0,13	2,4	2,24	39,9	4,98	88,6	3,66	65,1
	KA	0,12	6,8	0,34	20,0	0,80	47,0	0,65	38,6
	R1B	0,04	2,0	0,08	4,4	0,34	18,7	0,30	16,7
	R2B	0,10	4,4	0,10	4,2	0,46	19,3	0,34	14,4
	KB	0,12	8,6	0,11	7,6	0,33	22,8	0,30	20,7
Nikiel	R1A	0,13	0,2	4,41	7,4	13,3	22,2	12,6	21,0
	R2A	0,12	0,2	4,93	9,5	16,7	32,0	16,2	31,0
	KA	0,01	0,1	1,28	10,1	4,28	33,6	3,57	28,1
	R1B	<det	<det	0,23	1,8	2,35	18,2	1,36	10,6
	R2B	0,01	0,1	0,31	1,4	2,60	11,7	1,64	7,4
	KB	0,08	0,9	0,44	4,8	1,97	21,5	1,54	16,8
Chrom	R1A	0,23	0,3	<det	<det	1,36	1,7	0,77	1,0
	R2A	<det	<det	<det	<det	4,92	7,2	0,87	1,3
	KA	<det	<det	<det	<det	0,60	6,8	0,29	3,3
	R1B	0,06	1,1	<det	<det	0,64	11,1	0,46	7,9
	R2B	<det	<det	<det	<det	0,62	3,0	0,65	3,2
	KB	<det	<det	<det	<det	0,24	4,5	0,10	1,9
Miedź	R1A	0,57	0,4	43,5	33,6	60,1	46,4	71,7	55,4
	R2A	0,51	0,5	53,7	50,7	65,6	61,9	81,5	77,0
	KA	0,22	1,5	2,30	15,2	4,36	28,9	5,68	37,6
	R1B	0,42	7,4	0,40	7,0	1,21	21,2	1,29	22,6
	R2B	0,30	0,9	0,64	2,0	1,17	3,5	1,48	4,5
	KB	0,26	2,9	1,07	12,2	3,07	35,0	2,84	32,4
Ołów	R1A	0,49	0,2	18,9	7,8	33,9	14,0	92,0	38,0
	R2A	0,39	0,2	14,1	8,3	25,4	15,0	84,1	49,6
	KA	0,41	0,9	5,36	12,1	14,9	33,6	18,6	42,0
	R1B	0,46	1,9	0,63	2,5	4,54	18,5	3,39	13,9
	R2B	0,78	1,3	1,07	1,8	4,72	8,0	4,01	6,8
	KB	0,91	3,5	0,76	3,0	3,29	12,7	3,48	13,5

Cynk	R1A	5,05	0,5	188	18,7	425	42,2	300	29,8
	R2A	3,09	0,4	227	30,9	529	72,0	378	51,4
	KA	1,65	1,4	44,6	37,0	72,1	59,9	59,7	49,5
	R1B	0,53	2,2	0,69	2,9	3,79	16,0	1,61	6,8
	R2B	0,43	0,2	0,54	0,3	3,30	1,5	1,43	0,6
	KB	0,92	2,3	3,17	7,3	10,0	24,5	6,59	16,1
Mangan	R1A	3,71	0,2	80,0	4,0	327	16,0	638	32,0
	R2A	0,48	0,02	34,1	2,8	398	33,0	471	39,0
	KA	1,44	0,2	10,7	1,7	231	36,0	102	16,0
	R1B	<det	<det	3,74	3,4	93,7	85,0	43,4	39,0
	R2B	<det	<det	4,78	1,5	86,4	27,0	50,2	16,0
	KB	2,78	0,9	7,95	2,7	48,4	17,0	92,3	31,0
Żelazo	R1A	0,70	0,001	274	0,5	779	1,5	949	1,9
	R2A	0,38	0,001	288	0,8	579	1,6	989	2,8
	KA	0,90	0,01	252	3,2	272	3,5	711	9,1
	R1B	0,23	0,003	33,4	0,4	296	3,7	165	2,1
	R2B	0,28	0,002	38,3	0,3	130	1,0	205	1,6
	KB	0,54	0,01	30,1	0,6	126	2,4	93,9	1,8

z wynikami tego testu dla gleb zanieczyszczonej doliny rzeki Kilmastulla (Irlandia) (Aslibekian, Moles, 2003). Inaczej przebiegało uwolnienie kadmu przy użyciu chlorku wapnia (CaCl_2) – wyższa efektywność ekstrakcji odpowiada próbkom z terenu dawniej zalewanego.

Zastosowanie trzech typów ekstrahentów w przypadku niklu wykazało stężenia od poniżej poziomu granicy oznaczalności (R1B – CaCl_2) do ponad 16 mg/kg (R2A – HCl, EDTA). Najbardziej efektywnym ekstrahentem okazał się EDTA i HCl uwalniając ponad 30% niklu zawartego w próbce. Metal ten łatwiej uwalniał się z próbek osadów położonych na terenach obecnie zalewanych.

Chrom bardzo trudno ekstrahował się przy użyciu zastosowanych ekstrahentów. Świadczy to o bardzo niskiej dostępności tego pierwiastka, pomimo dość znacznej zawartości całkowitej. Dla HCl maksymalna skuteczność wyniosła 11,1% (R1B), a dla EDTA 7,9% (R1B). W znacznej ilości próbek ekstrahowanych przy pomocy CaCl_2 i DTPA stężenia chromu były poniżej granicy oznaczalności. Niski stopień ekstrakcji chromu potwierdzają badania gleb równin zalewowych Renu i Mezy w Holandii (Schroeder i in., 2005).

Stężenia ołowiu, które oznaczono w ekstraktach, wynosiły od dziesiątych części mg/kg (CaCl_2) do ponad 90 mg/kg (EDTA). Najwyższe stężenia oraz najwyższą efektywność ekstrakcji (około 50%) osiągnięto dla EDTA. Podobne

wyniki badań uzyskano w dolinie rzeki Kilmastulla w Irlandii (Aslibekian, Moles, 2003). Nieco słabszym ekstrahentem dla ołowiu okazał się HCl uwalniając maksymalnie około 34% całkowitej zawartości ołowiu (KA). W przypadku ekstrakcji ołowiu również zaobserwowano większą efektywność dla gleb aktualnie zalewanych (z wyjątkiem użycia CaCl_2).

Wyjątkowo wysokie stężenia miedzi uzyskano podczas ekstrakcji EDTA, DTPA i HCl. W próbkach osadu ze stanowisk R2A oznaczono najwyższe stężenia tego metalu (81,5 mg/kg), a jego ilość, jaką udało się ekstrahować wynosiła maksymalnie 61,9% (HCl) oraz 77,0% (EDTA). W przypadku ekstrakcji ołowiu i miedzi stwierdzono wysokie różnice w stężeniach uzyskanych dla terenów aktualnie zalewanych i dawniej zalewanych. Ta prawidłowość dotyczy DTPA, EDTA i HCl.

Największe różnice między stężeniami metali ekstrahowanych z próbek gleb terenów zalewanych obecnie a usytuowanych za wałem przeciwpowodziowym dotyczą ekstrakcji cynku. Stężenia te dla odpowiednich stanowisk różniły się kilkaset razy (np. R2A i R2B – 529 i 3,30 mg/kg) dla ekstrakcji HCl, podobnie dla ekstrakcji EDTA (np. R2A i R2B – 378 i 1,43 mg/kg). Najwyższą skuteczność ekstrakcji cynku stwierdzono dla HCl (maksymalnie 72%) oraz EDTA (maksymalnie 51,4%).

Żelazo, podobnie jak chrom, trudno ekstrahowało się przy użyciu testowanych ekstrahentów. Stężenia uwolnionego metalu wynosiły od 0,23 do 989 mg/kg. Wyjątek stanowiła próbka KA dla której ekstrakcja EDTA spowodowała uwolnienie 9,1% całkowitej ilości tego metalu.

Stężenia manganu przyjmowały wartości od poniżej wartości oznaczalności do 638 mg/kg. Najwyższą skuteczność ekstrakcji manganu stwierdzono dla HCl (maksymalnie 85%) oraz EDTA (maksymalnie 39,0%).

W próbkach gleb pobranych na obecnym obszarze zalewowym (R1A, R2A), według klasyfikacji gleb w oparciu o wyniki ekstrakcji EDTA (Aslibekian, Moles, 2003), wartości progowe niektórych metali (wynoszące, dla Cd – 0,8 mg/kg, Pb – 25 mg/kg, Zn – 20 mg/kg) zostały wielokrotnie przekroczone.

Warto zaznaczyć, że najwyższa efektywność ekstrakcji roztworami HCl, EDTA i DTPA odpowiada osadom z obecnego terenu zalewowego. Ich okres deponowania był krótszy, co może się wiązać z formami metali łatwiejszymi do uwolnienia w porównaniu z osadami deponowanymi dłużej. Odwrotną tendencję zaobserwowano jednak w przypadku CaCl_2 . Formy metali (oprócz Ni i Mn) występujące w osadach starszych, rzadko zalewanych, okazały się na badanym terenie bardziej dostępne aniżeli w osadach, gdzie często stagnują wody powodziowe (obecny obszar zalewowy). Podobną zależność zaobserwowano badając dostępność metali w dolinie rzek Amer, Renu i Dommel (Bleeker, Van Gestel, 2007; Schipper i in., 2008; Van Gestel, 2008). Badania przeprowadzone w dolinie środkowej Wisły (Gąsior, Paško, 2007) na terenach o różnej

długości stagnowania wód powodziowych wykazały podobną prawidłowość – gleby poza zasięgiem powodzi i te, na których woda utrzymywała się krócej, zawierały mniejszą ilość metali rozpuszczalnych w 0,01M HCl.

Przyjmuje się, że formy metali uwalniane w czasie ekstrakcji CaCl_2 odpowiadają niewielkim zmianom warunków środowiskowych, dlatego zdolność do ekstrakcji roztworem CaCl_2 jest miarą aktualnej dostępności metali. Natomiast formy uruchamiane w przypadku wyraźnych zmian parametrów środowiska, jak odczyn czy wartość potencjału redoks, odpowiadają stężeniom metali uzyskanych podczas ekstrakcji HCl i związkami kompleksującymi. Są to formy metali potencjalnie dostępne, stąd najwyższe ich ilości w ekstraktach. Niepokojącym faktem jest, że spośród badanych metali najbardziej biodostępny okazał się niebezpieczny kadm, ekstrahowany CaCl_2 w zakresie 1,7–8,6% całkowitej zawartości. Wysoką biodostępność kadmu potwierdzają też inne badania (Bleeker, Van Gestel, 2007).

WNIOSKI

- Wstępne badania zanieczyszczenia osadów równi zalewowych metalami ciężkimi Lubuskiego Przełomu Odry wykonane w aspekcie ich dostępności wykazały znaczne stężenia kadmu, miedzi, ołowiu i cynku. Wysokie stężenia form dostępnych uzyskanych poprzez ekstrakcję odpowiednimi ekstrahentami przekraczały kilkukrotnie wartości dopuszczalne dla zawartości całkowitej.

- W przypadku ekstrakcji miedzi, ołowiu, manganu, żelaza najskuteczniejszym ekstrahentem były kolejno, 0,02M EDTA; 0,1M HCl; 0,005M DTPA; 0,01M CaCl_2 . W przypadku ekstrakcji kadmu, cynku, niklu i chromu najskuteczniejszym odczynnikiem ekstrahującym były kolejno, 0,1M HCl; 0,02M EDTA; 0,005 DTPA; 0,1 CaCl_2 .

- Porównując ilości całkowite w próbkach pobranych na obecnym i dawnym obszarze zalewowym widać rolę rzeki, jako czynnika niosącego znaczne ilości metali ciężkich, a także wpływ czasu zalegania osadów wpływających na procesy kształtujące formę i dostępność pierwiastków.

Literatura

Adamiec E., Helios-Rybicka E., 2002, Distribution of pollutants in the Odra River system Part 5. Assessment of total and mobile heavy metals content in the suspended matter and sediments of the Odra River system and recommendations for river chemical monitoring. *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(6), 675–688.

- Aslibekian O., Moles R., 2003, Environmental risk assessment of metals contaminated soils at Silvermines abandoned mine site, Co Tipperary, Ireland. *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 247–266.
- Bleeker E.A.J., Van Gestel C.A.M., 2007, Effects of spatial and temporal variation in metal availability on earthworms in floodplain soils of the river Dommel, The Netherlands. *Environmental Pollution*, 148, 824–832.
- Bojakowska I., Sokołowska G., 1992, Charakterystyka geochemiczna aluwiiów głównych rzek Polski. *Przegląd Geologiczny*, 40(01), 16–20.
- Bojakowska I., Sokołowska G., 1993, Zmiany zawartości Cd, Cr, Pb, Zn w aluviach wybranych rzek Polski. Monitoring geochemiczny osadów wodnych Polski 1990–1992. *Przegląd Geologiczny*, 41(03), 155–162.
- Bojakowska I., Sokołowska G., 1998, Geochemiczne klasy czystości osadów wodnych. *Przegląd Geologiczny*, 46(01), 49–55.
- Boszke L., Sobczyński T., Głosińska G., Kowalski A., Siepak J., 2004, Distribution of mercury and other heavy metals in bottom sediments of the Middle Odra River (Germany/Poland). *Polish Journal of Environmental Studies*, 13(5), 595–502.
- Ciszewski D., 2006, Accumulation of sediment-associated heavy metals within channelized reach of the Odra river, spatial distribution, changes in time, potential environmental hazard. *Studia Naturae*, Instytut Ochrony Przyrody PAN, 176.
- Cook S.R., Parker A., 2005, Sequential extraction and single – step cold – acid extraction, A feasibility study for use with freshwater – canal sediments. *Water, Air and Soil Pollution*, 170, 95–105.
- Dąbkowska-Naskręt H., Kobierski M., Różański S., 2000, *Trace elements distribution and mobility in alluvial soils of the Wisła River Valley, Poland*. Mengen und Spurenelemente, 20. Arbeitstagung 1. und 2. Dezember 2000, Jena, 152–157.
- Gąsior J., Paško J., 2007, Wpływ powodzi na zawartość rozpuszczalnych form pierwiastków na tle zróżnicowania glebowego. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 520, 39–46.
- Głosińska G., Sobczyński T., Boszke L., Bierła K., Siepak J., 2005, Fractionation of some heavy metals in bottom sediments from the middle Odra River. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14 (3), 305–317.
- Helios-Rybicka E.T., Sikora W., Wójcik R., Wardas M., Strzebońska M., Adamiec E., Łagan Ł., 2000, Ocena zanieczyszczenia metalami ciężkimi osadów dennych górnej i środkowej Odry. *Gospodarka Wodna*, 8, 300–304.
- Hudson-Edwards K.A., Shell C., Macklin M.G., 1999, Mineralogy and geochemistry of alluvium contaminated by metal mining in the Rio Tinto area, southwest Spain. *Applied Geochemistry*, 14, 1015–1030.
- Hulanicka A., 1998, Specjacja w wodach i osadach dennych – tematyka zbieżna, czy rozbieżna? [W], J Siepak (red.) *Analiza specjacyjna metali w próbkach wód i osadów dennych*, Wydawnictwo UAM, Poznań, 1998, 7–18.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1999, *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Karczewska A., 2002, Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu*, 432.
- Karczewska A., Kabała C., 2008, Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin. <http://karnet.up.wroc.pl/~kabela/Analizy2008v4.doc>

- Leece S.A., Pavlowsky R.T., 1997, Storage of mining related zinc in floodplain sediments, Blue River, Wisconsin. *Physical Geography*, 18, 424–439.
- Lewandowski A., Przewłocki J., 1995, Engineering aspects of pollution in view of case studies carried out in Poland. [W:] W. Salomons, U. Forster, P. Mader (red.), *Heavy metals, problems and solutions*. Springer, 259–270.
- Lis J., Pasieczna A., 1995, *Atlas Geochemiczny Polski w skali 1, 2 500 000*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- Lopes-Sanchez J.F., Sahuquilo A., Rauret G., Lachica M., Gomez A., Ure A.M., Muntau H., Quevauviller Ph., 2002. [w:] Quevauviller Ph. (red.), *Methodologies for soil and sediment fractionation studies*. The Royal Society of Chemistry, 1–9.
- Luthy R.G., Rose J.B., Allen-King R.M., Baecher G.B., Bradbury K.R., Crook J., Foulou-Georgiou E., Gleick P., Letey J., McKnight D.M., Moe C.L., Perciasepe R., Platt R.H., Schnoor J.L., Shabman L., Trussell R.R., 2003, *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments, Processes, Tools, and Applications*. Committee on Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments. National Research Council of the National Academies, The National Academies Press, Washington.
- Marcus, W.A., 1991, Managing Contaminated Sediments in Aquatic Environments, Identification, Regulation, and Remediation. *Environmental Law Reporter*, 21 ELR 10020–10032.
- Miller J.R., 1997, The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 101–118.
- Myślińska E., 2004, *Grunty organiczne i laboratoryjne metody ich badania*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Owens P.N., Walling D.E., Leeks G.J.L., 1999, Deposition and storage of fine-grained sediment within the main channel system of the River Tweed, Scotland. *Earth Surface Processes and Landforms*, 24 (12), 1061–1076.
- Peijnenburg W., Zabłotcka M., Vijver M.G., 2007, Monitoring metals in terrestrial environments within a bioavailability framework and focus on soil extraction. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67 (2), 163–179.
- PN-ISO 11466, 2002, *Jakość gleby. Ekstrakcja pierwiastków śladowych rozpuszczalnych w wodzie królewskiej*.
- Polskie Towarzystwo Gleboznawcze, Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych, 2008, <http://www.ptg.sggw.pl/uziarnienie.htm>
- Przewłocki J., Blezer H., Korol R., 1992, Zanieczyszczenie wód dorzecza Odry metalami ciężkimi oraz możliwości jego zmniejszenie. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 4, 21–32.
- Quevauviller Ph., 2002, SM&T Activities in Support of standardization of operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. [w:] Quevauviller Ph. (red.), *Methodologies for soil and sediment fractionation studies*. The Royal Society of Chemistry.
- Rozporządzenie Ministra środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *Dz. U.* z 2002 r. Nr 165, poz. 1359.
- Schroeder T., J., Hiemstra T., Vink J.P.M., Van der Zee S.E.A.T.M., 2005, Modeling of the solid-solution partitioning of heavy metals and arsenic in embanked flood plain soils of the Rivers Rhine and Meuse. *Environmental Science and Technology*, 39 (18), 7176–7184.

- Schipper A. M., Wijnhoven S. Leuven R. S. E. W., Ragas A.M.J., Hendriks A.J., 2008, Spatial distribution and internal concentrations of terrestrial arthropods in a moderately contaminated lowland floodplain along the Rhine River. *Environmental Pollution*, 151, 17–26.
- Taylor M., 1996, *The variability of heavy metals in floodplain sediments, a case study from Mid – Wales*. *Catena*, 28, 71–87.
- Tessier A., Campbell P.G., Bisson M., 1979, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.
- Walling D.E., Owens P.N., 2003, The role of overbank floodplain sedimentation in catchment contaminant budgets. *Hydrobiology*, 494, 83–91.
- Vandecasteele B., Samyn J., Quataert P., Muys B., Tack F.M.G., 2004, Earthworm biomass as additional information for risk assessment of heavy metal biomagnification, a case study for dredged sediment-derived soils and polluted floodplain soils. *Environmental Pollution*, 129, 363–375.
- Van Gestel C.A.M., 2008, Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. *The Science of the Total Environment*, 406, 385–395.
- Zhao Y., Marriott S., Rogers J., Iwugo K., 1999, A preliminary study of heavy metal distribution on the floodplain of the River Severn, UK, by a single flood event. *The Science of the Total Environment*, 243/244, 219–231.

