



Uniwersytet
Gdański



Monitoring Środowiska



Katedra Analizy Środowiska

Teoria do ćwiczeń laboratoryjnych

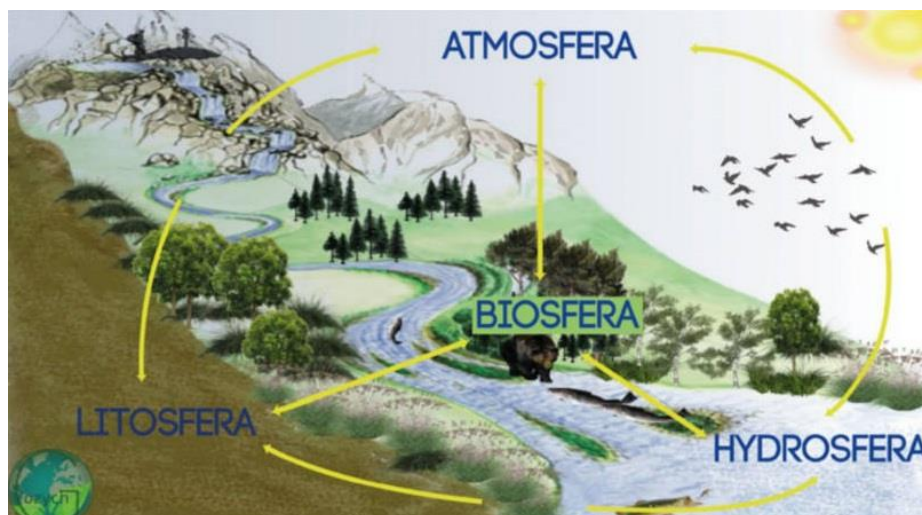
Ćwiczenia 4-5

Monitoring jakości gleby

Gdańsk, 2024

1. Wprowadzenie

Powierzchniowa część litosfery (pedosfera), stykająca się z hydrosferą, atmosferą i biosferą, ulega ciągłym przemianom. Podczas procesów wietrzenia skał, mechanicznych, biologicznych i chemicznych, formuje się warstwa o rozdrobnieniu i składzie mineralogicznym zależnym od skały macierzystej. Z rozdrobnionej warstwy, pod wpływem: klimatu, ukształtowania terenu, wody, organizmów żywych, czasu i działalności człowieka, formuje się gleba. Skład gleby zależy od obiegu materii geologicznej i biologicznej (**Rys. 1**), ale podstawowym składnikiem gleby jest skała macierzysta i stanowi nawet do 99% jej masy. Resztę stanowi, specyficzna dla gleby, materia organiczna w mniejszym lub większym stopniu zmodyfikowana przez człowieka.



Rys. 1 Wzajemna zależność między glebą (litosferą) a hydrosferą, atmosferą i biosferą.
Źródło: <https://goznych.edu.pl/geografia/srodowisko-przyrodnicze-kuli-ziemskiej/>

W wyniku oddziaływania pedosfery z hydrosferą, atmosferą i biosferą tworząca się gleba jest układem trójfazowym i składa się z fazy stałej, ciekłej i gazowej.

Faza stała gleby to część mineralna (skalenie, kwarc, krzemiany, węglany, miki) o różnym stopniu rozdrobnienia oraz część organiczna (5-15% objętości gleby).

Na część mineralną składają się:

- minerały pierwotne, do których zalicza się zwietrzałe skały krystaliczne (żwir, piach), cechą minerałów pierwotnych jest brak zdolności sorpcyjnych (nie chłoną wody, nie pęcznieją);



Monitoring Środowiska

- minerały wtórne, które odgrywają właściwą rolę w glebie. Minerale wtórne są to najbardziej rozdrobnione skały występujące w postaci ilów i glin, do których należą kaolinit, montmorillonit oraz różne bezpostaciowe tlenki.

Wymienione minerały zalicza się do krzemianów warstwowych. Ich atomowe struktury składają się z elementów w formie czworościanu (warstwa tetraedryczna) i ośmiościanu (warstwa oktaedryczna). Warstwy tetraedryczne i oktaedryczne łączą się ze sobą w jednostki strukturalne zwane pakietami.

Część organiczna fazy stałej składa się z obumarłych, częściowo lub całkowicie rozłożonych tkanek roślinnych i zwierzęcych. Obumarłe części roślin i zwierząt oraz pochodzące z ich rozkładu węglowodany, białka, tłuszcze, węglowodory tworzą nieswoistą substancję organiczną (ok. 10%). Częściowy rozkład materii organicznej, w którym biorą udział organizmy glebowe nazywa się humifikacją. Produktem humifikacji jest bezpostaciowa substancja organiczna zwana próchnicą glebową lub humusem, który stanowi ok. 90% substancji organicznej gleby. Humus to mieszanina związków wielkocząsteczkowych o budowie cyklicznej powiązanych przez atomy tlenu, azotu, grupy aminowe i inne. Cząsteczki o budowie cyklicznej zawierają łańcuchy boczne, na których znajdują się grupy hydroksylowe, karboksylowe, aminowe, sulfonowe i inne. W zależności od stopnia humifikacji związki humusowe różnią się budową i właściwościami. Wyróżnia się następujące grupy: kwasy huminowe, huminy i kwasy fulwowe.

Kwasy huminowe to polimeryczne związki o skomplikowanej budowie i dużej masie cząsteczkowej, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w roztworach alkalicznych, wykazujące bardzo duże zdolności wiązania wody i zdolności sorpcyjne.

Huminy są to substancje nierozpuszczalne w kwasach i zasadach tylko w cieczach organicznych.

Kwasy fulwowe (fulwokwasy) to grupa związków próchnicznych o prostszej i bardziej różnorodnej budowie oraz mniejszej masie cząsteczkowej od kwasów huminowych. Kwasy fulwowe dobrze rozpuszczają się w wodnych roztworach kwaśnych i alkalicznych. Kwasy huminowe, huminy i kwasy fulwowe są to swoiste substancje próchniczne. Nieswoiste substancje próchniczne to np. cukry, lignina i inne.

Średni skład próchnicy jest następujący:

C - 58%,



Monitoring Środowiska

O - 28%,

H - 4-5%,

N - 1,5-7%,

popiół - 2-8%.

Faza ciekłą gleby jest woda, w której rozpuszczone są związki mineralne i organiczne – tzw. roztwory glebowe. Roztwory glebowe, rzeczywiste i koloidalne, stanowią 15-35% objętości gleby. Ilość roztworu glebowego zależy od klimatu, ukształtowania terenu oraz uziarnienia i porowatości gleby. Ze względu na rodzaj powiązania wody z glebą wyróżnia się:

- wodę molekularną (higroskopową i błonkową),
- wodę kapilarną (właściwą i przywierającą),
- wodę wolną (infiltracyjną i gruntowo-glebową).

Woda molekularna związana jest z cząstkami stałymi siłami elektrostatycznymi oraz przez hydratację kationów. Siły wiązania wody higroskopowej i błonkowej są różne. Ilość wody molekularnej warunkuje skład granulometryczny, mineralny i chemiczny oraz ilość substancji organicznej. Najwięcej wody molekularnej występuje w glebach drobnoziarnistych, takich jak gliny ciężkie i ły.

Woda kapilarna zajmuje małe pory na skutek działania sił kapilarnych w glebie. Jej ilość zależy od rozmiarów przestrzeni kapilarnych i wysokości poziomu wody gruntowo-glebowej. Woda kapilarna występuje głównie w glebach średnioziarnistych, jak piaski gliniaste, pyły, gliny.

Woda wolna zajmuje większe pory i szczeliny w glebie i przemieszcza się w nich na skutek grawitacji. Woda infiltracyjna (prześlakająca) występuje w glebie po dużych opadach atmosferycznych. Najwięcej wody wolnej zawierają gleby gruboziarniste, żwiry i piaski.

Faza gazowa gleby to mieszanina gazów i pary wodnej. Fazę gazową gleby nazywa się powietrzem glebowym, jego skład różny jest od składu powietrza atmosferycznego i ulega dużym wahanom. Powietrze glebowe składa się z następujących głównych składników:

- azot (N_2) – 70,80– 80,24% obj.,
- tlen (O_2) – 10,4-20,7% obj.,
- dwutlenek węgla (CO_2), 0,15-0,65% obj.
- oraz większa niż w powietrzu atmosferyczny ilość pary wodnej.

Wzajemny układ trzech faz gleby ulega w czasie zmianom z powodów naturalnych (procesów glebotwórczych) i ingerencji człowieka. Faza gazowa konkuruje z fazą ciekłą, gdyż obie zajmują



Monitoring Środowiska

przeźren porów gleby. Im więcej jest powietrza w glebie tym mniej wody i odwrotnie. Powietrze w glebie potrzebne jest do dostarczania tlenu korzeniom roślin oraz do przemian biologicznych. Faza ciekła potrzebna jest do wszystkich procesów zachodzących w glebie oraz wpływa na jej własności fizyczne.

Zjawiskiem powszechnie występującym w przyrodzie i jedynym w układzie ciała stałe (warstwa mineralna gruntu) – ciecz (roztwory glebowe) jest wymiana jonowa. Reakcje jonowymienne polegają na wchłonięciu przez glebę określonej ilości jonów z roztworu glebowego z jednoczesnym przejściem z gruntu do roztworu równoważnej ilości innych jonów. Reakcje wymiany jonowej zachodzą na skutek istnienia niezrównoważonych ujemnych i dodatnich ładunków elektrycznych na powierzchni minerałów (spowodowanych defektami w sieci krystalicznej minerałów - ładunek stały i na powierzchniach materii organicznej, tlenków żelaza, glinu i krzemu czy na powierzchniach krawędzi bocznych minerałów - ładunek zmienny). Ładunek może powstawać również w wyniku reakcji asocjacji-dysocjacji jonów, głównie jonów wodorowych, znajdujących się na powierzchni grup hydroksylowych. Wymiana jonów może zachodzić na powierzchni minerałów (kaolinit) lub wewnątrz, w przestrzeniach między pakietami lub w sieci krystalicznej (montmorylonity). Wymiana kationów zachodzi również w fazie organicznej, na skutek istnienia związków próchnicznych zawierających grupy karboksylowe (-COOH) i hydroksylowe (-OH) oraz inne, mające zdolność wiązania kationów. Kationami, które najczęściej występują w gruntach i ulegają wymianie są Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , Na^+ i K^+ , natomiast anionami – SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} i NO_3^- .

W minerałach ilastych ilość ładunków ujemnych jest większa niż dodatnich, dlatego wymiana anionów odgrywa drugorzędą rolę. Stąd w badaniu właściwości gleby wymianę jonową ogranicza się do wymiany kationowej.

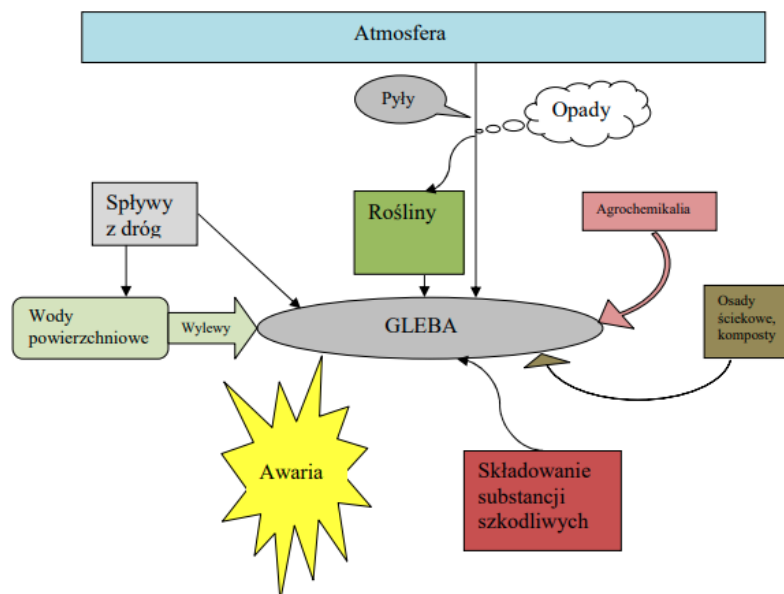
Oprócz jonów gleba może zatrzymywać molekuly, mikroorganizmy i drobne zawiesiny a intensywność tych procesów zależy od zjawiska zwanego ogólnie sorpcyjnymi właściwościami gleb. Te i inne właściwości gleby, jako biologicznie czynnej warstwy, wynikają: z zawartości i szybkości rozkładu materii organicznej, z zawartości i struktury frakcji ilastej, ze stosunku materii organicznej do mineralnej, z odczynu gleby i związanej z tym ilości wymiennych jonów zaadsorbowanych na cząstkach fazy stałej, z zawartości soli w roztworze glebowym. Na cechy te wpływają również rośliny poprzez system korzeni i gromadzenie ściółki.

Dzięki swoim właściwościom gleba spełnia wiele funkcji decydujących o życiu na ziemi, z czego najistotniejszą jest funkcja produkcyjna. Gleba jest źródłem, magazynem i środowiskiem

przyswajania składników pokarmowych. Gleba gromadzi wodę niezbędną do życia roślin, jest miejscem rozkładu resztek organicznych w procesie mineralizacji, zapewniając obieg pierwiastków w przyrodzie. Ważną funkcją jest rola retencyjna gleby. Dzięki zdolności sorpcji i buforowania spełnia funkcję filtru i reaktora chemicznego i biologicznego dla substancji toksycznych i utrudnia ich migrację. I wreszcie, do tej pory niezbyt doceniana, rola siedliskowa czyli wpływ na jakość systemów nierolniczych, tworzących krajobraz.

2. Źródła zanieczyszczeń gleb

Drogami przedostawania się zanieczyszczeń do gleb (**Rys. 2**) są głównie opady atmosferyczne i pyły, wylewy wód powierzchniowych, osady ściekowe i komposty, spływy z dróg, agrochemikalia, wieloletnie składowiska niebezpiecznych substancji oraz awarie instalacji przemysłowych czy środków transportu chemikaliów. Zanieczyszczenia, które przedostaną się do gleby, mogą ulegać sorpcji, mogą być pobierane przez rośliny, mogą ulegać rozkładowi mikrobiologicznemu, mogą być wmywane w głąb gleby (np. do wód gruntowych) lub ulatniać się z parą wodną. Procesy te zależą od chemicznej budowy zanieczyszczeń i od właściwości sorpcyjnych gleb.



Rys. 2 Drogi przedostawania się zanieczyszczeń do gleb

Źródła zanieczyszczeń, jak i zanieczyszczenia mogą być punktowe lub rozproszone (obszarowe, liniowe). Wyemitowane zanieczyszczenia ze źródeł obszarowych są przenoszone często na duże odległości, ustalenie ich sprawcy jest wtedy utrudnione.

Do głównych antropogenicznych źródeł emisji zanieczyszczeń zalicza się:

- procesy spalania paliw na potrzeby energetyczne,
- procesy produkcyjne w zakładach przemysłowych,
- transport.

Wykaz źródeł zanieczyszczeń (emiterów) oraz substancji przez nie emitowanych (na podstawie dotychczasowych badań szczegółowych) zamieszczono w **Tabeli 1**.

Tabela 1 Wykaz substancji zanieczyszczających glebę, których stężenia najczęściej przekraczają standardy jakości oraz ich źródła

Lp.	Źródła zanieczyszczeń	Rodzaj zanieczyszczeń
1	Rafinerie ropy naftowej, zakłady gazyfikacji i upłynniania węgla, szyby naftowe, koksownie	Węglowodory alifatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, fenole, krezol
2	Porty i instalacje portowe do obsługi paliw płynnych, substancji chemicznych, rud metali	Węglowodory alifatyczne, benzyny, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pestycydy i inne zanieczyszczenia organiczne, metale ciężkie
3	Zakłady chemicznej obróbki węgla	Węglowodory alifatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, fenole, krezole, cyjanki
4	Zakłady tworzyw sztucznych (klejów, żywic i polimerów)	Ftalany, fenole, cykloheksan, węglowodory chlorowane
5	Zakłady produkcji farb, rozpuszczalników i lakierów	Węglowodory aromatyczne, węglowodory chlorowane, cynk, ołów, chrom, bar
6	Stacje i rozdzielnie elektroenergetyczne	Polichlorowane bifenyle
7	Elektrownie konwencjonalne, elektrociepłownie, instalacje do spalania	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, metale ciężkie
8	Huty żelaza, stali i metali nieżelaznych	Metale ciężkie, cyjanki, fenole, węglowodory alifatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
9	Zakłady ceramiczne	Kadm, ołów
10	Zakłady produkujące artykuły oświetleniowe i pomiarowe	Rtęć
11	Galwanizernie	Metale ciężkie, cyjanki
12	Spalarnie śmieci i inne zakłady likwidacji odpadów niebezpiecznych	Pestycydy, węglowodory alifatyczne i aromatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, metale ciężkie
13	Zakłady produkcji pestycydów,	Pestycydy



Monitoring Środowiska

	magazyny pestycydów, mogilniki	
14	Zakłady produkcji gumy	Ołów, tetrahydrofuran
15	Garbarnie	Chrom
16	Zakłady produkcji styropianu	Styren
17	Stacje paliw, bazy transportowe, stacje obsługi pojazdów, parkingi	Węglowodory alifatyczne, oleje mineralne, benzyny, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
18	Zakłady produkcji i naprawy środków transportu, produkcji silników	Węglowodory alifatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, metale ciężkie

3. Charakterystyka niektórych substancji zanieczyszczających gleby

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, Dz.U. 2016 poz. 1395, określa grupę substancji powodujących ryzyko szczególnie istotne dla ochrony powierzchni ziemi oraz dopuszczalne zawartości tych substancji w glebie:

I – METALE I METALOIDY: arsen; bar; chrom; cyna; cynk; kadm; kobalt; miedź; molibden; nikiel; ołów; rtęć.

II – ZANIECZYSZCZENIA NIEORGANICZNE: cyjanki wolne; cyjanki – związki kompleksowe.

III – WĘGLOWODORY

III.A – BENZYNY I OLEJE: Suma węglodorów C₆-C₁₂, składników frakcji benzyn; suma węglodorów C₁₂-C₃₅, składników frakcji oleju.

III.B – WĘGLOWODORY AROMATYCZNE: benzen; etylobenzen; toluen; ksyleny; styren.

III.C – WIELOPIERŚCIENIOWE WĘGLOWODORY AROMATYCZNE: naftalen; antracen; chryzen; benzo(a)antracen; dibenzo(a,h)antracen; benzo(a)piren; benzo(b)fluoranten; benzo(k)fluoranten; benzo(ghi)perylene; indeno(1,2,3-c,d)piren.

IV – WĘGLOWODORY CHLOROWANE: alifatyczne chlorowane; dichloroeten; trichloroeten; tetrachloroeten; chlorobenzeny pojedyncze, chlorofenole pojedyncze; chloronaftalen; polichlorowane bifenyle.

V – ŚRODKI OCHRONY ROŚLIN

V.A – PESTYCYDY CHLOROORGANICZNE: DDT/DDE/DDD; aldryna; dieldryna; endryna; α -HCH; β -HCH; γ -HCH.

V.B – PESTYCYDY – ZWIĄZKI NIECHLOROWE: carbaryl; carbofuran; maneb; atrazyna.



Monitoring Środowiska

VI – POZOSTAŁE ZANIECZYSZCZENIA: tetrahydrofuran; pirydyna; tetrahydrotiofen; cykloheksan; fenol; krezole; ftalany.

W wyniku działalności człowieka metale ciężkie dostają się do gleby, kumulując się w jej warstwie powierzchniowej, gdyż przemieszczanie się ich w głąb gleb jest powolne. Nadmierna ilość metali ciężkich powoduje degradację chemicznej właściwości gleb. Jest również przyczyną zanieczyszczenia wód glebowo-gruntowych i powierzchniowych.

Metale ciężkie są pobierane przez rośliny zwłaszcza, jeśli występują w formie przyswajalnej czyli rozpuszczalnej. Gromadzenie się ich w tkankach roślinnych zagraża zdrowiu ludzi i zwierząt. Zdecydowana większość metali ciężkich jest łatwo przyswajalna przy kwaśnym odczynie gleb. Odczyn gleby o wartości pH 6,5 – 7,5 zmniejsza ten proces.

Biodostępność metali zależy również od składu granulometrycznego i zawartości materii organicznej. Im więcej materii organicznej tym bardziej ograniczona rozpuszczalność metali i mniejsze ich przyswajanie. Kompleksy metali z materią organiczną to związki nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie.

Metale ciężkie można podzielić na grupy wg intensywności bioakumulacji. Pierwsza grupa to pierwiastki o wyższym stężeniu w glebie niż w biomacie i należą do nich Co, Pb, Ti, V. Drugą grupę stanowią Cu, Cr, Ni, Sr i Zn, które mimo występowania w podobnym stężeniu w glebie jak pierwiastków pierwszej grupy, kumulują się w roślinach do stężeń znacznie wyższych. Kadm i molibden występują w niskich stężeniach w glebie, ale kumulują się do stężeń znacznie przekraczających pierwotne w glebie. Żelazo i mangan to pierwiastki o podobnych właściwościach. W glebie więcej jest żelaza niż manganu, ale w biomacie proporcje zmieniają się na korzyść manganu.

Metale ciężkie wiążą się z kompleksem sorpcyjnym gleby z różną siłą. Przykładem jest szereg metali wiązanych przez gleby lessowe: $Pb > Cu > Cr > Zn > Ni > Co > Cd$. Najsilniej wiązany jest ołów, najslabiej kadm, więc kadm łatwo jest uwalniany z kompleksu a to oznacza, że rośliny mogą pobrać za dużo kadmu nawet z gleby o małym (na poziomie tła geologicznego) stężeniu.

Metale ciężkie wprowadzane są do gleby jako zanieczyszczenia nawozów mineralnych, przy czym bardziej wpływa rodzaj stosowanego nawozu niż dawka. Najbardziej zanieczyszczone metalami są kolejno nawozy: fosforowe > wapniowe > potasowe > azotowe. Nawozy fosforowe są również zanieczyszczone związkami fluoru i obok hut aluminium, fabryk kwasu fosforowego



Monitoring Środowiska

i nawozów fosforowych, hut żelaza i stali są przyczyną obecności fluoru w glebie. Pod wpływem działania mikroorganizmów i roślin mogą powstawać bardzo toksyczne i łatwo przyswajalne organiczne związki fluoru, które powodują zubożenie szaty roślinnej z powodu niskiego przyrostu i uszkodzeń tkanki roślinnej. Zanieczyszczenie gleb siarką prowadzi do ich degradacji chemicznej, poprzez zakwaszenie oraz zwiększenie zawartości związków siarki, głównie siarczanów(VI). Ilość związków siarki w glebie zwiększa się ze wzrostem zawartości materii organicznej.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) to obszerna grupa związków chemicznych o budowie pierścieniowej, charakteryzujących się zbliżonymi własnościami fizykochemicznymi. Chociaż znanych jest ponad 100 różnych WWA, najczęściej w środowisku występuje około 17 związków chemicznych. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne należą do grupy najpowszechniej występujących, trwałych zanieczyszczeń organicznych. Głównymi źródłami WWA są: produkty niepełnego spalania paliw kopalnych, lotne pyły i popioły powstające ze spalania paliw lub utylizacji odpadów oraz przemysł ciężki związany z przetwarzaniem węgla i ropy naftowej (koksownie, rafinerie, huty żelaza, aluminium i miedzi, produkcja i wykorzystanie smoły i kreozotu). Szacuje się, iż szczególnie w okresie zimowym, poważnym źródłem WWA w środowisku jest tzw. niska emisja, pochodząca z indywidualnych źródeł ciepła. Jednak najpoważniejszy udział w emisji WWA na terenach zurbanizowanych ma transport samochodowy.

Wśród źródeł naturalnych wymienia się pożary lasów i wybuchy wulkanów oraz procesy przemiany materii bakterii, glonów i roślin wyższych. Biosynteza WWA prowadzi do tworzenia tych najbardziej groźnych dla zdrowia człowieka ale w aspekcie ogólnego skażenia, ilości WWA pochodzące ze źródeł naturalnych i stanowiące "naturalne tło" są niewielkie w porównaniu z ilościami będącymi wynikiem działalności człowieka.

WWA pochodzące ze źródeł antropogenicznych nie występują w środowisku w postaci pojedynczych związków – zawsze tworzą mieszaniny wieloskładnikowe. Skład ilościowy i jakościowy tych mieszanin zależy od rodzaju materiału spalanego oraz warunków, w jakich zachodzi proces spalania. Najistotniejszym ze zdrowotnego punktu widzenia skutkiem oddziaływania WWA na organizm jest zdolność niektórych z nich do wywoływania zmian nowotworowych. Z tego względu WWA podzielono na nieaktywne, mniej aktywne i bardzo



Monitoring Środowiska

aktywne. Liczne badania dostarczyły dostatecznej ilości danych, by WWA o ilości pierścieni powyżej 3 uznać za rakotwórcze i mutagenne. Do tych związków należą m.in. benzo(a)piren, dibenzo(a,h)antracen, benzo(a)antracen, benzo(b)fluoranten, czy dibenzo(a,e)piren. WWA są metabolizowane przez mikrosomalne enzymy cytochromu P 450 do związków mogących tworzyć trwałe połączenia z DNA (np. epoksydy), co w konsekwencji może prowadzić do wysoce prawdopodobnego procesu nowo tworzenia. W celu systematycznej oceny toksyczności wszystkich rakotwórczych WWA, wprowadzono tzw. względny współczynnik kancerogenności (k), odnoszący się do rakotwórczości benzo[a]pirenu (BaP), dla którego przyjęto wartość równą 1 (**Tabela 2**).

WWA emitowane z różnych źródeł ulegają stopniowej dystrybucji w środowisku, gdzie ostatecznie deponowane są w glebach (90%) oraz, ze względu na bardzo słabą rozpuszczalność w wodzie, w osadach dennych (9%). Oprócz mokrej i suchej depozycji WWA, związki te trafiają do gleby razem z wodami spływnymi. Wody spływne wymywają np. nawierzchnię dróg, na których znajdują się duże ilości WWA pochodzące: ze spalin samochodowych, ze ścierania opon gumowych przy hamowaniu i z samego asfaltu bogatego we frakcje węglowodorów aromatycznych. Dodatkowym źródłem są także niekontrolowane zrzuty ścieków przemysłowych i bytowo-gospodarczych a także odcieki ze składowisk odpadów.

Tabela 2 Względny współczynnik kancerogenności dziewięciu najbardziej toksycznych WWA

Lp.	Substancja	Względny współczynnik kancerogenności
1	Dibenzo(a,h)antracen	5
2	Benzo(a)piren	1
3	Benzo(a)antracen	0,1
4	Benzo(b)fluoranten	0,1
5	Benzo(k)fluoranten	0,1
6	Indeno(1,2,3-c,d)piren	0,1
7	Antracen	0,01
8	Chryzen	0,01
9	Benzo(g,h,i)perylene	0,01

Azot mineralny w glebie występuje głównie w formie amonowej (NH_4^+) i azotanowej (V) (NO_3^-). Ilości i formy występowania azotu w glebie mogą być wskaźnikiem źródła skażenia. Przykładowo duża zawartość jonów amonowych w glebie świadczy o przedostaniu się do niej dużych ilości substancji organicznych pochodzenia zwierzęcego. Natomiast obecność jonów



Monitoring Środowiska

azotanowych (V) może świadczyć o czasie skażenia. Jony azotanowe (V) powstają w ostatnim etapie procesu nityfikacji, ich obecność może świadczyć, że zanieczyszczenie nastąpiło dawno.

Azotany (V) i azotany (III) zaliczane są do najgroźniejszych czynników, które poprzez środowisko mogą szkodzić zdrowiu ludzi i zwierząt. Są łatwo wypłukiwane z gleby, bo są rozpuszczalne w wodzie i jako aniony nie są silnie sorbowane przez glebę. Mogą przedostawać się do wód gruntowych i powodować ich zanieczyszczenie. Takie niebezpieczeństwo istnieje w pobliżu ferm zwierzęcych, gdzie stwierdzono wyższą zawartość azotanów (V) w głębszych warstwach gleby niż powierzchniowych.

Wprowadzanie do atmosfery kwasotwórczych tlenków, np. tlenków azotu, powoduje kwaśne deszcze, które zakwaszają glebę. Również nawozy amonowe zakwaszają glebę. Odczyn kwasowy wpływa na wiele procesów zachodzących w glebie, w tym na uwalnianie glinu z fazy stałej do roztworu glebowego. W kwaśnym środowisku glin występuje w postaci monomerycznej, np. $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Jest to postać najbardziej przyswajalna przez rośliny. Duże ilości glinu blokują kanały w błonach cytoplazmatycznych, utrudniając przyswajanie wapnia, glin również zakłóca przyswajanie magnezu. Poza tym zostaje zakłócony stosunek potasu do wapnia z magnezem (glin nie blokuje przyswajania potasu), co pogarsza jakość roślin paszowych. Duża ilość glinu w glebie powoduje wytrącanie się nierozpuszczalnych fosforanów glinu, przez co fosfor staje się niedostępny dla roślin. W efekcie nadmiar glinu jest przyczyną upośledzenia wielu procesów w roślinach, przede wszystkim w systemie korzeniowym, co skutkuje zahamowaniem ich wzrostu (zamieranie lasów, obniżanie plonów).

4. Monitoring chemizmu gleb ornych Polski

Program "Monitoring chemizmu gleb ornych Polski" stanowi element Państwowego Monitoringu Środowiska w zakresie jakości gleb i ziemi. Celem programu jest ocena stanu zanieczyszczenia i zmian właściwości gleb w wymiarze czasowym i przestrzennym. Obowiązek prowadzenia takich badań wynika z zapisów krajowych aktów prawnych m.in. Ustawy Prawo Ochrony Środowiska (Dz.U. z 2021 r. poz. 1973).

Monitoring chemizmu gleb ornych Polski jest realizowany od roku 1995. W 5-letnich odstępach czasowych pobierane są próbki glebowe z 216 stałych punktów pomiarowo-kontrolnych, zlokalizowanych na gruntach ornych charakterystycznych dla pokrywy glebowej kraju. Kolejna,



Monitoring Środowiska

szósta tura Monitoringu przypadła na lata 2020-2022 i była realizowana przez Eurofins OBiKŚ Polska Sp. z o.o., na zlecenie Głównego Inspektoratu Ochrony Środowiska. Środki na realizację programu Monitoringu pochodzą z Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Baza danych gromadzonych od 1995 r. w ramach programu "Monitoring chemizmu gleb ornych Polski" pozwala na określenia stanu jakości gleb, ocenę kierunków jej zmian oraz identyfikację potencjalnych zagrożeń dla funkcji gleb użytkowanych rolniczo, wpisując się w potrzeby działań określonych w Strategii Ochrony Gleb (COM (2021) 699). Do zagrożeń tych należą m.in. ubytek materii organicznej, zanieczyszczenie gleb i zasolenie.

Wyniki badań prowadzonych w latach 1995-2020 pozwalają na ocenę jakości gleb i stanu ich zanieczyszczenia w 25-letniej perspektywie czasowej, w zależności od czynników antropogenicznych, takich jak regionalne zróżnicowanie produkcji rolniczej, jej intensyfikacja, oddziaływanie przemysłu, transportu i urbanizacji, oraz warunków środowiskowych, decydujących o przebiegu procesów glebowych.

Wbrew nazwie, w ramach tego programu monitoringu badane są nie tylko parametry chemiczne gleb, ale również fizyczne, jak uziarnienie. Poza tym mierzona jest wartość kilkudziesięciu parametrów zebranych w następujące grupy: uziarnienie, odczyn i węglany, substancja organiczna, właściwości sorpcyjne, zawartość pierwiastków przyswajalnych dla roślin, całkowita zawartość makroelementów, całkowita zawartość pierwiastków śladowych, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, pozostałości pestycydów chloroorganicznych i związków niechlorowych, pozostałe właściwości (radioaktywność, zasolenie).

W 2020 roku podsumowano wyniki badań i określono następujące wnioski:

1. Stosując klasyfikację gleb wg normy BN-78/9180-11, najczęściej reprezentowane są następujące gatunki gleb: glina piaszczysta pylasta (34 profili), piasek gliniasty lekki (28), piasek gliniasty mocny pylasty (25) oraz piasek gliniasty lekki pylasty (23).
2. Stosując klasyfikację Polskiego Towarzystwa Gleboznawczego z 2008 roku najliczniej występują: glina piaszczysta (107 profili), piasek gliniasty (35) i pył gliniasty (44).
3. W odniesieniu do poprzednich cykli badawczych wzrosła średnia wartość odczynu pH w KCl (5,78). 54% badanych punktów charakteryzowało się odczynem optymalnym z punktu widzenia rolnictwa w zakresie od 5,5 do 7,2 pH mierzonego w roztworze KCl.



Monitoring Środowiska

4. W porównaniu z wynikami z poprzedniego cyklu badawczego przeprowadzonego w 2015 roku odnotowano wzrost średniej, mediany oraz wartości minimalnej i maksymalnej dla odczynu pH w H₂O.
5. Średnie zawartości kwasowości hydrolitycznej oraz kwasowości wymiennej utrzymują się na podobnym poziomie od roku 1995.
6. Analiza przeprowadzona w 2020 r. wskazuje na proces zmniejszenia się zawartości kationów potasu w rolniczo użytkowanych glebach Polski w porównaniu do 2015 r. (średnia zawartość K⁺ w 2020 r. wyniosła 0,43 cmol (+)kg⁻¹). Pewien wpływ na proces uwsteczniania i następnie uwalniania związanych jonów potasu ma wilgotność oraz zmiany temperatury gleby.
7. Zawartość Na⁺ znajduje się na poziomie podobnym do zawartości tych kationów w latach 1995-2015.
8. W porównaniu do ubiegłych cykli badawczych zanotowano wzrost zawartości kationów dwuwartościowych: wapnia (średnia zawartość Ca²⁺ w 2020 r. wyniosła 7,69 cmol (+)kg⁻¹) i magnezu (średnia zawartość Mg²⁺ w 2020 r. wyniosła 0,92 cmol (+)kg⁻¹).
9. Wartość średnia wysycenia kompleksu sorpcyjnego zasadami ma tendencję spadkową. W bieżącym cyklu monitoringowym średnia wartość analizowanego parametru wyniosła 58,62%.
10. Wartość średnia pojemności sorpcyjnej w 2020 r. wyniosła 14,94 cmol (+)kg⁻¹. W porównaniu do lat ubiegłych średnia wartość tego parametru wzrosła o ponad 5 cmol (+)kg⁻¹. Pojemność sorpcyjna jest w pewnym stopniu cechą stałą i nie ulega zasadniczym zmianom o ile nie dochodzi do znacznego nagromadzenia materii organicznej (np. silne nawożenie) lub wyraźnej zmiany odczynu.
11. Wartość średnia węglanu wapnia w bieżącym cyklu monitoringowym wyniosła 0,39 CaCO₃%. W porównaniu do lat ubiegłych wartość ta utrzymuje się na podobnym poziomie (w 2015 roku średnia wartość CaCO₃ wynosiła 0,46 CaCO₃%).
12. W odniesieniu do ubiegłych cykli monitoringowych odnotowano wzrost średniej zawartości próchnicy. W 2020 r. średnia zawartość próchnicy wyniosła 2,90%. W poprzednich edycjach monitoringu średnia zawartość wskazanego parametru oscylowała w przedziale 1,90-1,97%.
13. W 2020 roku odnotowano znaczący wzrost zawartości siarki przyswajalnej (2,98 mg S - SO₄·100g⁻¹). Od 1995 r. średnia zawartość siarki przyswajalnej w badanych glebach mieściła się w przedziale od 1,0 mg S-SO₄·100g⁻¹ do 1,38 mg S-SO₄·100g⁻¹. Siarka może dostać się do gleb z opadami deszczu, szczególnie na obszarach uprzemysłowionych.



Monitoring Środowiska

14. Według wytycznych IUNG w 2020 roku niską zawartość (I) siarki siarczanowej stwierdzono w 62 punktach monitoringowych (28,7% wszystkich profili), co było znacznie niższym wynikiem do zaobserwowanego w 2015 roku (91,7% wszystkich profili). Zawartość naturalną średnią (II) wykazano dla 55 profili, a naturalną wysoką (III) dla 49 profili. W 50 próbkach poziom siarki siarczanowej mieścił się w zakresie zawartości określanej jako antropogenicznie podwyższona (IV). Są to znaczące zmiany w odniesieniu do analiz z 2015 roku.

15. Zgodnie z klasyfikacją IUNG, 6,5% gleb użytkowanych rolniczo w kraju można zaliczyć do grupy gleb zanieczyszczonych przez WWA; wśród badanych gleb nie stwierdzono bardzo silnego poziomu (5o) zanieczyszczenia. Gleby, które uznano za zanieczyszczone zlokalizowane były: po dwa punkty w województwach śląskim, lubuskim, opolskim, mazowieckim i warmińsko-mazurskim oraz po jednym w województwach kujawsko-pomorskim, łódzkim, lubelskim i małopolskim. Zgodnie z Rozporządzeniem (Dz.U. z 2016 r. poz.1395) gleby zanieczyszczone związkami z grupy WWA wystąpiły w 31 lokalizacjach (14%). 185 przebadanych gleb zaliczono do gleb niezanieczyszczonych (86%). W porównaniu do roku 2015 ilość gleb zanieczyszczonych wzrosła o 1%. Gleby te były zanieczyszczone głównie przez 3 węglowodory: benzo(a)piren, benzo(k)fluoranten i benzo(a)antracen.

16. W odniesieniu do edycji monitoringu przeprowadzonej w roku 2015 odnotowano znaczące różnice w zawartości związków z grupy WWA. Stopień skażenia gleb związkami z grupy wielopierścieniowych węglowodórów aromatycznych zależy przede wszystkim od lokalizacji oraz sposobu użytkowania gruntu. Gleby zlokalizowane w pobliżu terenów przemysłowych oraz terenów sąsiadujących z trasami intensywnego ruchu drogowego są bardziej narażone na zanieczyszczenie związkami z grupy WWA.

17. W 2020 roku radioaktywność pozostawała na poziomie typowym dla nieskażonych gleb rolniczych – średnia wartość $493,93 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$.

18. Przekroczenia dopuszczalnej zawartości metali wg Rozporządzenia Ministra (Dz.U. 2016 poz. 1395) stwierdzono w następujących punktach:

Kadm – 3 punkty pomiarowe;

Miedź – 1 punkt pomiarowy;

Ołów – 1 punkt pomiarowy;

Cynk – 1 punkt pomiarowy;

Arsen – 3 punkty pomiarowe.



Monitoring Środowiska

Stosując kryteria oceny zawarte w wytycznych IUNG:

- w 5 punktach występują gleby zanieczyszczone kadmem;
- w 1 punkcie w woj. dolnośląskim stwierdzono IV stopień zanieczyszczenia gleby miedzią, III stopień zanieczyszczenia gleby miedzią stwierdzono w 2 punktach zlokalizowanych w woj. dolnośląskim oraz łódzkim a II stopień zanieczyszczenia w jednym punkcie w woj. zachodniopomorskim;
- w 2 punktach stwierdzono II stopień zanieczyszczenia gleb niklem;
- 3 punkty należy traktować jako zanieczyszczone ołowiem: 2 punkty słabo zanieczyszczone (II) zlokalizowane są w woj. śląskim oraz woj. świętokrzyskim oraz 1 punkt silnie zanieczyszczony (IV) zlokalizowany w woj. śląskim;
- 2 punkty należy uznać za zanieczyszczone (II i IV stopień) cynkiem, położone są one w województwie śląskim.

Literatura

1. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, Dz.U. 2016 poz. 1395.
2. Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 29 września 2021 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy - Prawo ochrony środowiska, Dz.U. 2021 poz. 1973
3. Program „Monitoring Chemizmu Gleb Ornych Polski” https://www.gios.gov.pl/chemizm_gleb/
4. Gleboznawstwo, red. B. Dobrzański, S. Zawadzki, Państwowe Wydawnictwo Rolnicze i Leśne, Warszawa 1981