

ROCZNIKI PAŃSTWOWEGO ZAKŁADU HIGIENY

POŚWIĘCONE NAUKOWEJ PROBLEMATYCE HIGIENY ŚRODOWISKA,
A W SZCZEGÓLNOŚCI HIGIENIE ŻYWNOSĆCI I ŻYWIENIA ORAZ
PRZEDMIOTÓW UŻYTKU, TOKSYKOLOGII ŚRODOWISKOWEJ, HIGIENIE
SZKOLNEJ, HIGIENIE KOMUNALNEJ I INNYM DZIEDZINOM POKREWNYM

Kwartalnik

TOM 55	2004	SUPLEMENT
---------------	-------------	------------------

*Zeszyt poświęcony Sympozjum Naukowemu
„Żelazo i mangan w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne”*

Cykliczne sympozja pt. „Pierwiastki śladowe w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne”, organizowane są od 1990 roku i obejmują zagadnienia związane z występowaniem i zachowaniem się pierwiastków śladowych w środowisku przyrodniczym oraz z ich rolą w zdrowiu człowieka i zwierząt. VIII Sympozjum z tego cyklu dotyczy żelaza i manganu, które spełniają w środowisku przyrodniczym szczególną rolę, związaną z procesami oksydacyjno-redukcyjnymi. Ich fizjologiczne znaczenie dla roślin oraz organizmów człowieka i zwierząt także wiąże się, w znacznym stopniu, z procesami redox. Prace opublikowane w tym zeszycie dotyczą zagadnień związanych z występowaniem i biogeochemią tych pierwiastków oraz z ich rolą w zdrowiu człowieka, ze szczególnym uwzględnieniem metabolizmu i niedoboru żelaza.



KOMISJA ANALIZ DLA POTRZEB ROLNICTWA
KOMITETU CHEMII ANALITYCZNEJ PAN
KOMITET „CZŁOWIEK I ŚRODOWISKO” PRZY PREZYDIUM PAN
PAŃSTWOWY INSTYTUT GEOLOGICZNY
INSTYTUT UPRAWY NAWOŻENIA I GLEBOZNAWSTWA
PAŃSTWOWY ZAKŁAD HIGIENY
INSTYTUT BIOTECHNOLOGII PRZEMYSŁU ROLNO-SPOŻYWCZEGO

ŻELAZO I MANGAN W ŚRODOWISKU
– PROBLEMY EKOLOGICZNE I METODYCZNE

IRON AND MANGANESE IN THE ENVIRONMENT
– ECOLOGICAL AND ANALYTICAL PROBLEMS

Warszawa 2004

REDAKTORZY:

Prof. dr hab. inż. Alina Kabata-Pendias

Prof. dr hab. Barbara Szteke

RECENZENCI:

Prof. dr hab. H. Dąbkowska-Naskręt, dr hab. R. Dobrowolski,
prof. dr hab. J. Falandysz, prof. dr hab. Ł. Fornal, dr hab. R. Jędrzejczak,
dr C. Kabała, prof. dr hab. S. Kalembasa, dr hab. A. Karczewska,
prof. dr hab. T. Kośła, prof. dr hab. E. Krzywy, dr Z. Marzec,
prof. dr hab. E. Niedźwiecki, dr K. Oprządek, dr P. Pasławski,
prof. dr hab. M. Pawlikowski, prof. dr hab. A. Sapek, dr G. Siebielec,
prof. dr hab. S. Skiba, dr hab. K. Skibniewska, prof. dr hab. P. Skłodowski,
prof. dr hab. W. Stępniewski, prof. dr hab. H. Terelak,
prof. dr hab. T. Wojnowska, prof. dr hab. Z. Zabłocki,
prof. dr hab. Z. Zachwieja, prof. dr hab. J. Żmudzki.

PODZIĘKOWANIE

Redaktorzy i autorzy opublikowanych prac wyrażają serdeczne
podziękowanie pani dr Kazimierze Ćwiek-Ludwickiej Redaktor Naczelnej
czasopisma naukowego „Roczniki PZH” za życzliwą pomoc i wkład pracy
włożony w przygotowanie suplementu do druku.

SPIS TREŚCI

T. Kośła, L. Cieślik, M. Skibniewski, R. Wrzesień, E. M. Skibniewska, P. Michalik: Hepcydyna – hormon metabolizmu żelaza u człowieka i zwierząt. Cz. I. Rola hepcydyny we wchłanianiu żelaza z przewodu pokarmowego i jego transporcie	1
T. Kośła, L. Cieślik, M. Skibniewski, R. Wrzesień, E. M. Skibniewska, P. Michalik: Hepcydyna – hormon metabolizmu żelaza u człowieka i zwierząt. Cz. II. Rola hepcydyny w chorobach	7
R. Jędrzejczak: Żelazo i mangan w żywności	13
B. Szteke, R. Jędrzejczak, W. Ręczajska: Zawartość żelaza i manganu w wybranych roślinach jadalnych	21
Z. Marzec, A. Marzec, S. Zaręba: Całodobowe racje pokarmowe źródłem żelaza i manganu dla osób dorosłych	29
M. Bogunia, J. Kwapuliński, E. Bogunia, H. Winiarska, J. Frydrych, P. Słota, A. Zbrojewska, B. Ahnert: Występowanie Fe i Mn w krwi 10-letnich dzieci zamieszkujących tereny w zasięgu oddziaływania zakładu przetwórstwa rud metali kolorowych	35
A. Marzec, Z. Marzec, S. Zaręba: Żelazo i mangan w produktach spożywczych przeznaczonych do żywienia niemowląt i dzieci	41
K.A. Skibniewska, K. Markiewicz, M. Radzyńska, W. Mozolewski: Dienne pobranie żelaza i manganu przez dzieci i młodzież	47
S. Zaręba, K. Krzysiak: Mangan w śniadaniowych produktach zbożowych i chipsach ziemniaczanych	51
K.A. Skibniewska, Ł. Fornal, I. Konopka: Uwalnianie żelaza i manganu z chleba w procesie trawienia <i>in vitro</i>	55
J. Szkoda, J. Żmudzki, A. Grzebalska: Żelazo w tkankach zwierząt i mleku ...	61
A. Górka, K. Oprządek: Zawartość żelaza w mleku krowim z regionu południowego Podlasia	67
I. Małuszyńska, T. Kośła: Żelazo w żółtku jaj kurzych z różnych rejonów województwa mazowieckiego	71
D. Kanoniuk, W. Podgórski, A. Unkiewicz-Winiarczyk: Zawartość Ca, Mg i Fe w miodach nektarowych i spadziowych z terenów nieurbanizowanych i zurbanizowanych	77
A. Wilczyńska, P. Przybyłowski, E. Stasiuk: Zawartość żelaza w miodach pszczelich	81
J. Podlasińska, Z. Zabłocki, M. Mróz, T. Kucharska: Zawartość żelaza i manganu w grzybach dziko rosnących w rejonie Nadleśnictwa Lipka	85
L. Bielawski, D. Danisiewicz-Czupryńska, J. Falandysz : Mangan i żelazo w owocnikach koźlarza babki (<i>Leccinum scabrum</i>) zebranych z różnych kompleksów leśnych Polski	91
Z. M. Migaszewski, A. Gałuszka, A. Michalik, P. Paślawski: Żelazo i mangan w glebach i skałach z wybranych Parków Narodowych – Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego	97

A. Kucharzewski, L. Nowak: Żelazo i mangan w glebach ornym Dolnego Śląska	105
H. Jaworska, M. Kobierski: Rozmieszczenie form żelaza w wybranych profilach gleb pławnych jako wskaźnik procesu glebotwórczego	113
A. Karczewska: Ocena znaczenia tlenków żelaza i manganu w sorpcji metali ciężkich w glebach zanieczyszczonych, w świetle ekstrakcji sekwencyjnej	119
J. Czekala, A. Mocek, M. Jakubus, W. Owczarzak: Analiza sekwencyjna żelaza i manganu w kompostach z udziałem osadu ściekowego i odpadu tytoniowego	127
C. Kabala, J. Wilk: Analiza specyacyjna żelaza i cynku w glebach nawadnianych ściekami komunalnymi	133
J. Czekala: Wpływ wybranych czynników w wieloletniej uprawie roślin na zawartość rozpuszczalnych form manganu i żelaza w poziomie próchnicznym gleby pławnej	143
A. Gałuszka, Z. M. Migaszewski, P. Paślawski: Żelazo i mangan w wybranych biowskaźnikach roślinnych Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego Parku Narodowego	149
E. Bylińska, A. Dunajski: Mangan i żelazo w igłach świerka pospolitego <i>Picea abies</i> (L.) Karst	155
D. Kalembasa, B. Wiśniewska, D. Jaremko: Zawartość żelaza i manganu w wermikompostach i podłożach popieczarkowych	163
Z. Ciećko, S. Kalembasa, M. Wyszowski, E. Rolka: Oddziaływanie zanieczyszczenia kadmem gleby na zawartość żelaza w roślinach uprawnych	169
A. Klink, J. Krawczyk, B. Letachowicz: Żelazo i mangan w liściach <i>Nymphaea alba</i> L. i <i>Nuphar lutea</i> (L.) Sibth. & Sm. z terenu Pojezierza Leszczyńskiego	177
D. Wiechula, K. Loska, I. Korus: Wpływ warunków tlenowych i odczynu na zawartość manganu w wodzie Zbiornika Rybnickiego	185
A. Afelt: Żelazo i mangan w porowych wodach strefy nienasyconej lessu	191
M. Drobnik, T. Latour: Żelazo i mangan w leczniczych naturalnych wodach mineralnych	197
D. Kalembasa, E. Malinowska, D. Jaremko, S. Jeżowski: Zawartość żelaza i manganu w biomase <i>Miscanthusa</i>	203
A. Paukšto, Z. Paukšto, J. Kwapuliński, J. Kowol, A. Forczyńska, R. Rochel, E. Goszyk, K. Karpińska, R. Jeziorska: Opad żelaza i manganu w środowisku przyrodniczym Tatrzańskiego Parku Narodowego	209
K. Loska, D. Wiechula, I. Korus: Okresowe i przestrzenne rozmieszczenie żelaza w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego	215
A. Paukšto, Z. Paukšto, J. Kwapuliński, J. Mirosławski, E. Goszyk, K. Karpińska, R. Jeziorska, Ł. Szczygieł: Rola emisji transgranicznej z nad obszaru Trzyna-Ostrawy w kształtowaniu zawartości manganu i żelaza w opadzie kierunkowym na terenie Brennej	221
B. Symanowicz, S. Kalembasa: Zawartość żelaza i manganu w węglach brunatnych i ich popiołach	227
M. Wardas, M. Pawlikowski, R. Szota, T. Czapliński, D. Chrapkiewicz, J. Figiel: Sezonowe zmiany koncentracji żelaza i manganu w osadach dennych studzienek wodościekowych na obszarze miasta Krakowa	233

TADEUSZ KOŚŁA, LUIZA CIEŚLIK, MICHAŁ SKIBNIEWSKI¹, ROBERT WRZESIEN',
EWA MAŁGORZATA SKIBNIEWSKA, PIOTR MICHALIK

HEPCYDYNA – HORMON METABOLIZMU ŻELAZA U CZŁOWIEKA I ZWIERZĄT CZĘŚĆ I. ROLA HEPYDYNY WE WCHŁANIANIU ŻELAZA Z PRZEWODU POKARMOWEGO I JEGO TRANSPORCIE

HEPCIDIN – A HORMONE IN IRON METABOLISM IN MAN AND ANIMALS
PART 1. THE ROLE OF HEPYDIN IN ABSORPTION OF IRON OF DIGESTIVE
TRACT AND IRON TRANSPORT

Katedra Biologii Środowiska Zwierząt
Zakład Higieny Zwierząt i Środowiska
Wydział Nauk o Zwierzętach SGGW
02-786 Warszawa, ul. Ciszewskiego 8
e-mail: kosla@alpha.sggw.waw.pl;
Kierownik Katedry: prof. dr hab. T.P. Żarski

¹Katedra Nauk Morfologicznych
Zakład Anatomii Porównawczej i Klinicznej
Wydział Medycyny Weterynaryjnej SGGW
02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159
Kierownik Katedry: prof. dr hab. H. Kobryń

Hepcydyna jest hormonem peptydowym, wyizolowanym początkowo z ludzkiej krwi i moczu, a następnie z wątroby. Poznano rolę hepdydyny w regulacji wchłaniania żelaza w przewodzie pokarmowym i jego uwalniania z makrofagów. Także rola żelaza w ekspresji hepdydyny została określona.

WSTĘP

Żelazo w organizmie człowieka i zwierząt zaliczane jest do mikroelementów niezbędnych do funkcjonowania żywych komórek [4]. Żelazo jest podstawowym składnikiem cząsteczek transportujących i przechowujących tlen, także wielu enzymów, które wymagają generowania energii. Służy również do wytwarzania pośrednich metabolitów i spełnia ważną rolę zarówno w swoistych jak i nieswoistych procesach odpornościowych organizmu [3].

W organizmie działa system utrzymujący homeostazę żelaza, ponieważ zarówno jego nadmiar, jak i niedobór są związane z dysfunkcją komórkową. Regulacja absorpcji żelaza z jelita i odzyskiwania ze starych erytrocytów ma kluczowe znaczenie dla utrzymania równowagi w gospodarce żelazem [7, 9, 10].

Wątroba odgrywa najważniejszą rolę w utrzymaniu homeostazy żelaza, jest to główne miejsce przechowywania jego nadmiaru w organizmie [15]. Powstająca w niej hepcydyna odgrywa ważną rolę w gospodarce żelaza w organizmie z wchłaniającymi komórkami jelitowymi, ponieważ utrzymuje homeostazę żelaza, działając jako potężny negatywny regulator wchłaniania i mobilizacji tego metalu [1, 3, 7, 8].

ODKRYCIE HEPCYDYN

Hepcydyna była wyizolowana z ludzkiego moczu i krwi przez dwa niezależne zespoły badawcze jako peptyd antybakteryjny [6, 13]. Zidentyfikowany regulator poziomu żelaza, okazał się także wskaźnikiem poziomu żelaza w organizmie. Jest on niezbędny dla erytropoezy i stanowi modulator jelitowego wchłaniania żelaza [7, 9]. Pomimo, że peptyd ten został po raz pierwszy wyizolowany z moczu i krwi, hepcydyna zarówno u myszy, jak i u ludzi produkowana jest przez hepatocyty w wątrobie. Jej obecność jest stwierdzana także, w znacznie mniejszych ilościach w sercu i mózgu [9, 13, 14].

W ostatnich latach wyjaśniono centralną rolę hepcydyny jako hormonu regulującego poziom żelaza a zarazem mediatora wrodzonej odporności u ludzi i zwierząt [3, 9]. Brak hepcydyny powodował przeciążenie żelazem, a nadmiar jej powodował u myszy niedokrwistość związaną z niedoborem żelaza. Poziom hepcydyny spadał u myszy żywionych paszą ubogą w żelazo a wzrastał u myszy żywionych dietą bogatą w żelazo [7, 8]. Wydalanie hepcydyny z moczem było podwyższone u pacjentów z podwyższonym pobraniem żelaza, infekcjami lub schorzeniami zapalnymi. Jest ono wysoko skorelowane z poziomem ferrytyn w surowicy, które podlegają bodźcom patologicznym [9].

STRUKTURA HEPCYDYN

Przeważającą formą hepcydyny u człowieka jest peptyd zawierający 25 aminokwasów, ale stwierdzono także krótsze peptydy o 22 i 20 aminokwasach [3, 9]. Zostały już zsyntetyzowane sztuczne formy hepcydyny. W organizmie ludzi istnieje tylko jedna kopia genu ekspresji hepcydyny, a u myszy znaleziono go w dwóch miejscach. Peptyd ten zawiera cztery wewnątrzłańcuchowe wiązania disulfidowe oraz osiem cząsteczek cysteiny, które są cechą wspólną u różnych gatunków. Hepcydyna jest podobnie zbudowana u ludzi, myszy a nawet ryb [3, 10, 13, 14].

ROLA HEPCYDYN WE WCHŁANIANIU ŻELAZA Z PRZEWODU POKARMOWEGO

Ludzie i zwierzęta oszczędnie gospodarują żelazem odzyskując je z obumierających erytrocytów i innych starzejących się komórek, powtórnie wbudowując do nowych komórek. W ten sposób pokrywane są potrzeby żelaza w 90% [5]. Gdy pasza (pożywienie) jest bogata w żelazo, jego absorpcja z przewodu pokarmowego jest zmniejszona [3, 8].

Pierwsze doniesienia na temat związku hepcydyny z metabolizmem żelaza pojawiły się po badaniach jakie przeprowadził *Pigeon* i wsp. [14]. Hepcydynę wyizolowano w czasie doświadczenia z wątroby myszy otrzymujących karbonyłowe związki żelaza i z grupy kontrolnej, którą stanowiły myszy ze spontanicznym obciążeniem żelazem (myszy knock-out).

Poziom mRNA hepcydyny wzrastał w wątrobach myszy z grupy otrzymującej związki karbonylowe żelaza, a ilość mRNA bezpośrednio wiązała się z zawartością żelaza w wątrobie dowodząc tym samym zależności indukcji mRNA od dawki związków karbonylowych żelaza u myszy. U myszy knock-out, żywionych paszą ubogą w żelazo zaobserwowano spadek ekspresji hepcydyny. Brak hepcydyny był odpowiedzialny za hyperabsorpcję żelaza prowadzącą do jego nadmiaru, ale też kaskadowego uwalniania żelaza z makrofagów, prowadzącego do sytuacji, gdy makrofagi w śledzionie były zupełnie pozbawione żelaza. Wnioskiem z tych doświadczeń było określenie hepcydyny jako hormonu regulującego poziom żelaza, której nadprodukcja jest odpowiedzialna za niedokrwistość związaną z niedoborem żelaza [3, 7, 9].

ROLA HEPCYDYNY W TRANSPORCIE ŻELAZA PRZEZ ŁOŻYSKO ORAZ W UWALNIANIU ŻELAZA Z MAKROFAGÓW

Czynnikiem stymulującym i decydującym o wchłanianiu żelaza przez łożysko jest hepcydyna, która spełnia bezpośrednią rolę czujnika homeostazy żelaza [7]. *Nicolas* i wsp. [11] stwierdzili na myszach transgenicznym, że hepcydyna jest negatywnym regulatorem łożyskowego transportu żelaza do płodu, co powodowało śmierć całych miotów myszy przy podwyższonej ekspresji hepcydyny wskutek ostrego niedoboru żelaza. W normalnych warunkach u myszy mRNA nie jest wykryto hepcydyny aż do końca ciąży. Wysoki poziom osiąga ona jedynie w wieku dojrzałym. U myszy transgenicznych, z nadekspresją hepcydyny, występuje ona w wątrobach rozwijających się płodów, aż do końca ciąży. Obecność hepcydyny u płodu aż do końca ciąży może zmieniać matczyno-płodowy transport żelaza prowadząc u nowo narodzonych myszy do ostrej niedokrwistości z niedoboru żelaza [7]. Wskazuje to na rolę hepcydyny jako hormonu-regulatora poziomu żelaza, ograniczającego jego jelitową absorpcję oraz stymulującego retencję w komórkach układu siateczkowo-śródbłonkowego [7]. Płód bardzo sprawnie i dokładnie reguluje przepływ żelaza przez łożysko, a stężenie żelaza we krwi płodu jest wyższe od stężenia we krwi matki i tylko nieliczne przypadki dowodzą jego toksyczności [9, 11].

Myszy, u których brak mRNA hepcydyny, wykazują nadwyżki żelaza, co uszkadza wątrobę i trzustkę, przy jednoczesnym deficycie żelaza w bogatej w makrofagi śledzionie. Pozwala to stwierdzić, że hepcydyna hamuje wchłanianie żelaza w jelicie cienkim, uwalnianie odzyskanego żelaza z makrofagów i transport żelaza do łożyska [9].

ROLA ŻELAZA W POWSTAWANIU HEPCYDYN

Pigeon i wsp. [14] odkryli, podczas badań wątroby odpowiedzialnej za nadwyżki żelaza, mRNA hepcydyny zlokalizowaną głównie w hepatocytach. *Zhang* i wsp. [15], potwierdzili, że hepcydyna jest uruchamiana wskutek nadmiaru żelaza w diecie, także poprzez podawanie żelaza pozajelitowo, jak również przez podawanie myszom lipopolisacharydów. Badając procesy regulowania poziomu żelaza, *Nicolas* i wsp. [10, 11, 12] doszli do wniosku, że poziom hepcydyny wzrasta wraz z przeciążeniem organizmu żelazem a spada wraz z niedoborem żelaza.

W najprostszym modelu regulacji żelaza, hepatocyty powinny służyć jako komórki sensory żelaza i jako producenci hepcydyny. Przeprowadzony, w doświadczeniu, bezpośredni

kontakt hepatocytów ludzkich lub od myszy z żelazem (Fe^{3+}) surowicy lub bez surowicy, a także hepatocytów ludzkich z transferynami nasyconymi żelazem, nie powodował wzrostu mRNA hepcydyny. Przy większych stężeniach hamował ekspresję hepcydyny. To sugeruje, że czujniki żelaza znajdują się w innych komórkach [3].

ROLA HEPICYDINY W TRANSPORCIE ŻELAZA

Cząsteczki, które pośredniczą w transporcie żelaza nie związanego z hemem w erytrocytach [1], były odkryte w badaniach mutacji powodujących mikrocytarną niedokrwistość u myszy, szczurów i ryb lub przez ekspresję sklonowanych oocytów u żab [3]. Żelazo trójwartościowe jest pobierane do wierzchołkowych powierzchni enterocytów, następnie redukowane przez oksydoreduktazę żelazową do jonu żelazawego (Fe^{2+}) i w takiej postaci przechodzi do wnętrza komórki. W erytrocytach żelazo może być zmagazynowane w postaci ferrytyny lub przeniesione do zasadowej powierzchni komórki, skąd jest transportowane na zewnątrz przez ferroportynę, powtórnie utleniane przez hefestynę i zabierane przez transferyny do rozdysponowania w tkankach. Podobny zestaw transporterów jest zaangażowany w przenoszenie żelaza przez łożysko [3].

Starzejące się krwinki czerwone są fagocytowane przez makrofagi i rozkładane w fagosomech. W fagocytozie krwinek czerwonych zasadniczą rolę odgrywają ferroportyna i ceruloplazmina. Makrofagi nie są wyłącznymi komórkami, które pobierają żelazo z transferyn, transportują je poprzez błony endosomalne i przyłączają do ferroprotein. Okazało się, że przy diecie ubogiej w żelazo wzrasta jego wchłanianie, wzrasta także stężenie transporterów żelaza, a wzrost ten był skorelowany ze spadkiem mRNA hepcydyny wątrobowej. Dalsze badania wykazały, że zawsze przy wysokim poziomie mRNA hepcydyny – poziom transporterów żelaza był niski i odwrotnie [3].

Nicolas i wsp. [12] sugerują, że wzrost hepatocytarnego wychwytu żelaza związanego z transferyną prowadzi do wzmożenia syntezy hepcydyny w wątrobie, która przechodzi do surowicy krwi i daje sygnał do nabłonka krypt dwunastniczych. Komórki krypt różnicują się wówczas na dojrzałe enterocyty, zaprogramowane do szybkiego zmniejszenia białek transportujących żelazo, co z kolei objawia się spadkiem absorpcji żelaza z diety. Inny model zaproponowany przez *Frazer* i *Andersona* [2] sugeruje, że wątroba wykrywa zmiany w dwuwartościowym transporterze, co wpływa na modulację ekspresji genu hepcydyny w wątrobie i jej sekrecję. Krążąca hepcydyna moduluje następnie wchłanianie żelaza poprzez wpływ na dojrzałe enterocyty kosmków jelitowych.

U szczurów stwierdzono istnienie odwrotnej korelacji między ekspresją hepcydyny a ekspresją dwunastniczych transporterów żelaza i jego wchłanianiem [2]. Stwierdzono, że po zmianie paszy z bogatej w żelazo na ubogą w ten pierwiastek wzrastała u nich absorpcja żelaza, czemu towarzyszył wzrost ekspresji dwunastniczej reduktazy żelaza oraz dwunastniczych białek transporterowych. Zmiany te były skorelowane ze spadkiem poziomu hepcydyny oraz ze spadkiem wysycenia organizmu transferyną. Ewidentne zmiany pomiędzy spadkiem poziomu hepcydyny i wzrostem zawartości białkowych transporterów żelaza zachodziły w okresie nie dłuższym niż 2 do 3 dni. Może to sugerować, że hepcydyna działa bezpośrednio na dojrzałe enterocyty znajdujące się w kryptach jelitowych, które mogą przez 2-3 dni dojrzewać i migrować do kosmka. U badanych zwierząt, podczas analizy parametrów hematologicznych, nie zaobserwowano zmian towarzyszących zaburzeniom w zapa-

sach żelaza, co wskazuje, że ekspresja hepcydyny może być regulowana zanim nastąpi wpływ na stan zapasów żelaza i na erytropoezę. Hepcydyna wydaje się być wydzielanym czynnikiem o znaczącej roli w regulacji gospodarki żelaza w organizmie. Każde zaburzenie chorobowe, prowadzące do zmian poziomu hepcydyny, powoduje nadmiar lub niedobór żelaza [11].

PODSUMOWANIE

Hepcydyna, nowo – zidentyfikowany regulator poziomu żelaza, jest wskaźnikiem jego poziomu w organizmie. Jest także czynnikiem hormonalnym niezbędnym do erytropoezy, a w gospodarce żelazem stanowi modulator jego jelitowego wchłaniania. Hepcydyna została pierwotnie wyizolowana z ludzkiej krwi i moczu jako antybakteryjny peptyd i w przeważającej mierze jej uwalnianie wiązano z wątrobą. Poziom hepcydyny spadał u myszy żywionych paszą ubogą w żelazo a wzrastał u myszy żywionych dietą bogatą w żelazo. Te obserwacje wyjaśniły rolę hepcydyny jako sygnału ograniczającego jelitową absorpcję tego pierwiastka.

Hepcydyna może być głównym hormonem regulującym żelazo, kluczowym pośrednikiem pomiędzy odpornością i metabolizmem żelaza. Badania molekularnego mechanizmu aktywności hepcydyny mogą powiększyć współczesną wiedzę o regulacji transportu żelaza [3, 8]. Doświadczenie *Mazura* i wsp. [8] dostarcza dowodów na kluczową rolę hepcydyny jako hormonu regulującego wchłanianie żelaza i jednocześnie regulatora homeostazy tego metalu.

T. Kośła, L. Cieślik, M. Skibniewski, R. Wrzesień,
E.M. Skibniewska, P. Michalik

HEPCIDIN – A HORMONE IN IRON METABOLISM IN MAN AND ANIMALS PART I. THE ROLE OF HEPCIDIN IN ABSORPTION OF IRON OF DIGESTIVE TRACT AND IRON TRANSPORT

SUMMARY

The main role of iron is its part in the haemoglobin composition where it stabilizes its level. However, iron also plays a very important role in immunological processes. Heparin is a peptid hormone. It was first isolated from human blood and urine and its release was attributed to the liver. The lack of hepcidin production was connected with the organism overloading with iron and its excess with anaemia caused by iron deficit. Heparin was identified as a regulator which communicates the state of iron reserve in the organism with intestine cells responsible for the absorption. It decreases the absorption of iron in the intestines and increases the secretion of iron to the reticuloendothelial system. Experiments on animals deprived of hepcidine and with its excess allow the understanding of the dependence of iron homeostasis and confirm the role of hepcidin as a hormone regulating the iron metabolism.

PIŚMIENNICTWO

1. *Andrews N.C., Roy C.N.*: Forging iron links. *Blood* 2003, 101, (7), 2450.
2. *Frazer D.M., Anderson G.J.*: The orchestration of body iron intake: how and where do enterocytes receive their cues? *Blood Cells, Molecules & Diseases*. 2003, 30, 288-297.

3. *Ganz T.*: Hepcidin, a key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation. *Blood*, 2003, 102 (3), 783-788.
4. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. II zmienione, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1999, 329-336.
5. *Kośła T.*: Biologiczne i chemiczne zanieczyszczenia produktów rolniczych, Wyd. SGGW, Warszawa 1999.
6. *Krause A., Neitz S., Mägert H.J., Schultz A., Forssmann W.G., Schultz-Knappe P., Andermann K.*: LEAP-1, a novel highly disulfide-bonded human peptide, exhibits antimicrobial activity. *FEBS Lett.* 2000, 480, 147-150.
7. *Leong W.I., Lönnerdal B.*: Hepcidin, the recently identified peptide that appears to regulate iron absorption. *J. Nutr.* 2004, 134, 1-4.
8. *Mazur A., Feillet-Coudray Ch., Romier B., Bayle D., Gueux E., Ruivard M., Coudray Ch., Rays-siguier Y.*: Dietary iron regulates hepcidin 1 and 2 mRNA in mice. *Metabolism*, 2003, 52, (10), 1229-1231.
9. *Nemeth E., Valore E.V., Territo M., Schiller G., Lichtenstein A., Ganz T.*:Hepcidin, a putative mediator of anemia of inflammation, is a type II acute-phase protein. *Blood*, 2003, 101, 2461-2463.
10. *Nicolas G., Bennoun M., Devaux I., Beaumont C., Grandchamp B., Kahn A., Vaulont S.*:Lack of hepcidin gene expression and severe tissue iron overload in upstream stimulatory factor 2 (USF2) knockout mice. *Proc. Natl. Acad. Sci.* , 2001, 98, 15, 8780-8785.
11. *Nicolas G., Bennoun M., Porteu A., Mativet S., Beaumont C., Grandchamp B., Sirito M., Sawadogo M., Kahn A., Vaulont S.*: Severe iron deficiency anemia in transgenic mice expressing liver hepcidin. *Proc. Natl. Acad. Sci.* , 2002, 99, 7, 4596-4601.
12. *Nicolas G., Viatte L., Lou D.-Q., Bennoun M., Beaumont C., Kahn A., Andrews C., Vaulont S.*: Constitutive hepcidin expression prevents iron overload in a mouse model of hemochromatosis. *Nature Genet.* 2003, 34, 97-101.
13. *Park C.H., Valore E.V., Waring A.J., Ganz T.*, Hepcidin, a urinary antimicrobial peptide synthesized in the liver. *J. Biol. Chem.* 2001, 276, 7806-7810.
14. *Pigeon C., Ilyin G., Courseland B., Leroyer P., Turlin B., Brissot P., Loreal O.*: A new mouse liver-specific gene, encoding a protein homologous to human antimicrobial peptide hepcidin, is overexpressed during iron overload. *J. Biol. Chem.* 2001, 276, 7811-7819.
15. *Zhang A.-S., Xiong S., Tsukamoto H., Enns C.A.*: Localization of iron metabolism-related mRNAs in rat liver indicate that HFE is predominantly expressed in hepatocyte. *Blood First Edition Paper*, Online, 2003, 1-25.

TADEUSZ KOŚŁA, LUIZA CIEŚLIK, MICHAŁ SKIBNIEWSKI¹, ROBERT WRZESIENĆ,
EWA MAŁGORZATA SKIBNIEWSKA, PIOTR MICHALIK

HEPCYDYNA – HORMON METABOLIZMU ŻELAZA U CZŁOWIEKA I ZWIERZĄT CZĘŚĆ II. ROLA HEPYDYNY W CHOROBAH

HEPCIDIN – A HORMONE IN IRON METABOLISM IN MAN AND ANIMALS PART II. THE ROLE OF HEPYCIDIN IN DISEASES

Katedra Biologii Środowiska Zwierząt
Zakład Higieny Zwierząt i Środowiska
Wydział Nauk o Zwierzętach SGGW
02-786 Warszawa, ul. Ciszewskiego 8
e-mail: kosla@alpha.sggw.waw.pl;
Kierownik Katedry: prof. dr hab. T.P. Żarski

¹Katedra Nauk Morfologicznych
Zakład Anatomii Porównawczej i Klinicznej
Wydział Medycyny Weterynaryjnej SGGW,
02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159
Kierownik Katedry: prof. dr hab. H. Kobryń

Opisano rolę hepcydydy jako mediatora wrodzonej odporności przy infekcjach bakteryjnych, stanie zapalnym, niedokrwistości i niedotlenieniu oraz przy wrodzonej hemochromatozie.

WSTĘP

Żelazo jest podstawowym składnikiem cząsteczek transportujących i przechowujących tlen, także wielu enzymów, które wymagają generowania energii, służy również do wytwarzania pośrednich metabolitów i spełnia ważną rolę zarówno w swoistych jak i nieswoistych procesach odpornościowych organizmu [2, 4]. Efekt toksyczny wolnego żelaza jest przypisywany tworzeniu się reaktywnych wolnych rodników [7]. Przy dostępie żelaza patogeniczne bakterie rosną szybciej, formują otoczki śluzowe (tzw. biofilm) mylące układ odpornościowy gospodarza [14]. Stwierdzono, u myszy, a u ludzi z wrodzoną hemochromatozą, że nadmiar żelaza predysponuje do rozwoju patogenów wewnątrzkomórkowych i patogenów krwi. Już przy niewielkim nadmiarze tego metalu obniża się odporność organizmu na choroby [3, 4]. W pierwszej części pracy omówiono badania prowadzące do odkrycia hepcydydy, jej strukturę i rolę w gospodarce żelazem.

STAN ZAPALNY I INFЕКCYJA BAKTERYJNA A WZROST ZAWARTOŚCI HEPICYDINY

Dotychczas znana była rola żelaza w zwalczaniu infekcji organizmu. Najmniej poznana jest jednak rola żelaza związanego z białkami. [2]. W mikroorganizmach żelazo uczestniczy w budowie i funkcji wielu białek i enzymów, biorąc także udział w procesach replikacji DNA, zachodzącej podczas namnażania się patogenu. Bakterie nie mają możliwości dostatecznego magazynowania żelaza i są zależne od jego zasobów w tkankach gospodarza. To spowodowało ciekawy system obrony antybakteryjnej przez organizm zaatakowany, w postaci tak zwanej immunologii alimentacyjnej, czyli stworzenia przez organizmy pozorów hipoferremi, aby zahamować rozwój infekcji. Dlatego w stanach zapalnych obserwuje się obniżenie poziomu żelaza w osoczu, ale nie było jasne, jakie mechanizmy czy czynniki powodują te procesy. Odporność na infekcję jest w części zależna od wyniku walki o żelazo pomiędzy żywicielem a atakującą bakterią [2].

Bakterie ponoszą koszty metaboliczne zdobywania żelaza w organizmie atakowanego gospodarza a niedobór tego żelaza ogranicza ich namnażanie się [4]. Brak żelaza jest przyczyną mniejszej odporności patogenów, gdyż utrudnione staje się wytwarzanie biofilmów – otoczki na powierzchni bakterii ochraniającej ją przed komórkami żernymi gospodarza [14].

Zawartość hepcydyny w moczu u pacjentów z sepsą wyraźnie wzrasta a normalizuje się przy antybiotykowej kontroli infekcji. Przypuszczano więc, że poziom hepcydyny w moczu może być markerem wystąpienia sepsy. Związek między indukcją hepcydyny a stanami zapalnymi u ludzi podtrzymuje tezę o kluczowej roli hepcydyny jako mediatora przy niedokrwistości w stanach zapalnych [1, 10].

Hepcydyna jest indukowana przez zawartość żelaza, i stany zapalne i daje sygnał do jelita cienkiego na zmniejszenie przyswajania żelaza, a do makrofagów na uwolnienie żelaza [10]. Hepcydyna jest uważana za stymulator zapalenia. Prowadzi ona, podczas zapaleń, do zmniejszenia wchłaniania żelaza w jelitach i zwiększenia wydzielania żelaza do układu siateczkowo-śródbłonkowego [12]. Zapalenie towarzyszy niedokrwistości w przebiegu schorzeń przewlekłych. Niedokrwistość ta cechuje się skróceniem przeżywalności krwinek czerwonych oraz zmniejszeniem dopływu żelaza od makrofagów i enterocytów [8].

Weinstein i wsp. [15] stwierdzili, że iniekcja terpentyny powoduje u myszy niedokrwistość, spadek ilości erytrocytów oraz obniżenie się zawartości żelaza w surowicy krwi. Zjawiskom tym towarzyszył wzrost wątrobowej ekspresji genu hepcydyny. Można to wyjaśnić przez hamowanie uwalniania żelaza z komórek układu siateczkowo-śródbłonkowego, występujące w czasie zapalenia oraz spadek absorpcji żelaza prowadzący do niedokrwistości. Powyższe zjawiska ilustrują pozytywne działanie hepcydyny jako peptydu w ostrej fazie zapalenia. U ludzi wydalanie hepcydyny wraz z moczem wzrasta znacznie u pacjentów przeciążonych nadmiarem żelaza, w czasie zakażeń oraz w przebiegu schorzeń na tle zapalnym [10]. Odpowiedź na stres i stan zapalny w postaci hepcydyny odzwierciedla prawdopodobnie pierwotną antybakteryjną czynność tego peptydu.

Ganz [4] przytacza wyniki badań, w których poprzez infekcję patogenem u ryb, zwiększono wytworzenie mRNA hepcydyny 4500 razy. Czynnikiem ten powodował jednoczesny spadek zawartości żelaza w surowicy. Podobną zależność stwierdzano w badaniach ludzi w stanach zapalnych; gdy organizm chce wywołać niedobór alimentacyjny żelaza, produkcja hepcydyny wzrasta nawet sto razy, prowadząc do anemii. Peptyd ten odgrywa zasad-

niczą rolę w kontroli homeostazy żelaza. Można zatem podsumować, że produkcja hepcydyny przez hepatocyty jest regulowana przez stan zapalny spowodowany infekcją bakteryjną.

WPŁYW NIEDOKRWISTOŚCI I NIEDOTLENIENIA NA OBNIŻENIE ZAWARTOŚCI HEPCYDYN

Niedokrwistość jest chorobą charakteryzującą się zaburzeniem odpowiedzi prekursorów erytrocytów na erytropoetynę, skróceniem przeżywalności erytrocytów oraz defektem wchłaniania żelaza, a także zaburzeniem jego retencji za pomocą makrofagów. Zjawiska te przerywają dostępność żelaza dla komórek będących prekursorami erytrocytów [15]. *Weinstein* i wsp. [15], analizując ostrą niedokrwistość występującą w przebiegu przewlekłego schorzenia, stwierdzili, że jest ona bezpośrednio związana z obecnością gruczolaków wątroby, które wykazują nadmiernie wysoką obecność hepcydyny. Niedokrwistość ta ustępowała spontanicznie po chirurgicznym usunięciu gruczolaka lub po przeszczepie wątroby. Wysoki poziom hepcydyny produkowanej przez tkankę gruczolaka zmienia homeostazę żelaza, co stanowi przyczynę wystąpienia niedokrwistości u tych pacjentów. Hecpodyna odgrywa przypuszczalnie ważną rolę również w patogenezie niedokrwistości występującej w przebiegu schorzeń przewlekłych.

Niedokrwistość i towarzyszące jej niedotlenienie jest wystarczającym sygnałem powodującym zwiększone wchłanianie żelaza w jelitach [1, 4, 10, 12] oraz uwalnianie żelaza przez makrofagi, czego skutkiem jest wzrost zawartości żelaza dostępnego dla erytropoezy [4, 12, 15]. Pacjenci z niedokrwistością przy stanach zapalnych, diagnozowaną przez podwyższony poziom ferrytyny w surowicy, mieli zwiększone wydalanie hepcydyny w moczu w porównaniu do osób zdrowych i do pacjentów z anemią spowodowaną niedoborami żelaza [10].

Stymulacja produkcji erytropoetyny ma miejsce, gdy dochodzi do hipoksji (niedotlenienia), która zwrotnie stymuluje wzrost tempa syntezy erytrocytów a tym samym wzrost zaopatrzenia tkanek w tlen. Zatem wzmożenie jelitowej absorpcji żelaza jest obserwowane także w hipoksji [12]. Spadek poziomu hepcydyny można wyjaśnić wzmożonym uwalnianiem żelaza z komórek układu siateczkowo – śródbłonkowego oraz wzrostem jelitowej absorpcji żelaza wywołanej hipoksją, która pomaga dostarczyć więcej żelaza dla wzmożonej aktywności erytropoetycznej. Istotnie, iniekcja erytropoetyny powoduje u myszy dramatyczny spadek ekspresji genu hepcydyny w wątrobie [12]. Można zatem przyjąć, że stan hipoksji w obu przypadkach indukuje erytropoezę oraz, że regulacja ekspresji genu hepcydyny odbywa się przez erytropoetynę [8].

Przy chronicznej niedokrwistości występuje niefizjologicznie wysokie poziomy mRNA hepcydyny. Sugeruje to, że hepcodyna jest odpowiedzialna za nieprawidłowy metabolizm żelaza, defekt jego wchłaniania i zatrzymywania przez makrofagi. Koncentracja hepcydyny w surowicy wzrasta równolegle ze wzrostem poziomu hepcydyny w moczu u pacjentów z niedokrwistością i zapaleniem, co potwierdza, że hepcodyna jest głównym hormonem regulującym gospodarkę żelaza w zapaleniu [1].

ROLA HEPICYDINY WE WRODZONEJ HEMOCHROMATOZIE

Rolę hepcydyny badano u ludzi dotkniętych hemochromatozą, chorobą, w której ilość żelaza w organizmie jest od 5 do 10 razy większa niż u ludzi zdrowych. Dziedziczna hemochromatoza jest często występującym zaburzeniem genetycznym, związanym z hyperabsorpcją żelaza prowadzącą do hyperferremii, zwiększonego odkładania żelaza w tkankach (zwłaszcza w wątrobie) i zmianach patologicznych prowadzących do marskości, nowotworów wątroby, cukrzycy i zmian w mięśniu sercowym. Szybkie uwalnianie żelaza z makrofagów może powodować miejscowe uszkodzenia tkanek [11]. Homozygotyczna mutacja jest związana ze zwiększeniem wchłaniania żelaza w jelicie, co rezultacie nadmiaru żelaza w parenchymie daje klasyczny syndrom hemochromatozy [5].

Prawdopodobnie choroba ta jest powiązana z niemożnością ekspresji hepcydyny, gdyż w badaniach z *knock-out* hepcydyny wykazano ostry nadmiar żelaza, a przy nadekspresji hepcydyny dochodzi do ostrego niedoboru żelaza. Tworzenie hepcydyny jest indukowane przez zapasy żelaza i to może być podstawą, by określić ją jako centralny hormon regulujący homeostazę żelaza w organizmie [5]. Korelacja pomiędzy poziomem ferrytyny surowiczej i ekspresji hepcydyny wątrobowej, przy normalnym poziomie nasycenia transferyn, wskazuje że podniesienie poziomu hepcydyny jest odpowiedzią na odkładanie żelaza i na ostrą fazę [5]. Uwalnianie hepcydyny wpływa także na niedotlenienie (hipoksję) oraz zapalenie poprzez zahamowanie tych procesów u pacjentów cierpiących na hemochromatozę. Zatem u pacjentów z hemochromatozą związek pomiędzy zawartością żelaza w organizmie i hepcydyną jest zmieniony [11].

Przy dziedzicznej hemochromatozie nadmiar żelaza kumuluje się zarówno w wątrobie jak i w wielu innych organach. Zgodnie z obecną wiedzą [6, 16], białkiem, które odpowiada za hemochromatozę jest HFE. Wątroba zawiera najwyższy poziom mRNA dla HFE, ale typ komórek, w których następuje tworzenie się HFE jest nieznany [16]. Wyniki badań *Zhanga* i wsp. [16] wykazują, że najwyższy poziom ekspresji mRNA dla HFE jest w hepatocytach. Udokumentowano to na komórkach wątroby szczura. Odkryte mutacje w genach odpowiedzialnych za wytwarzanie hormonów kierujących metabolizmem żelaza są przyczyną nadmiaru żelaza w hepatocytach i powodują dziedziczną hemochromatozę. Nadwyżki żelaza w tej chorobie są spowodowane zaburzeniami w ekspresji hepcydyny. Zmniejszenie ekspresji hepcydyny powoduje wysokie wchłanianie żelaza w jelicie oraz niskie zawartości żelaza w makrofagach, a w efekcie wysokie zawartości żelaza we krwi [16].

Wskutek spontanicznej mutacji u myszy powstał niedobór hepcydyny, a to spowodowało ostrą nadwyżkę żelaza, podobną do hemochromatozy u ludzi. W badaniach na zmutowanych myszach stwierdzono, że zmieniony gen HFE może być przyczyną nieprawidłowych sygnałów, które powodują zmniejszoną ekspresję hepcydyny, a przez to zwiększone wchłanianie żelaza w komórkach jelitowych i przeciążenie nim wątroby i innych narządów. Przypuszczalnie mutacja powodująca utratę funkcji genu HFE prowadzi do redukcji wbudowywania jonów żelaza do niedojrzałych komórek krypt dwunastniczych. Komórki te wykazują nadekspresję genów absorpcji żelaza, prowadząc do niewłaściwej gospodarki tym pierwiastkiem, co objawia się uporczywym deficytem żelaza w błonie śluzowej dwunastnicy i jednoczesnym wzrostem jego absorpcji [4, 13].

PODSUMOWANIE

Nowo-zidentyfikowany regulator poziomu żelaza, hepcydyna, jest wskaźnikiem poziomu tego metalu w organizmie. Zawartość hepcydyny wzrasta u myszy, szczurów i ryb podczas ostrej fazy reakcji na bodziec [9].

Hepcydyna może być głównym hormonem regulującym zawartość żelaza, kluczowym pośrednikiem niedokrwistości stanu zapalnego i „motorem” zależności pomiędzy odpornością a metabolizmem żelaza. Badania molekularnego mechanizmu aktywności hepcydyny mogą powiększyć wiedzę o regulacji transportu żelaza i mogą przyczynić się do nowych powstania terapii hemochromatozy i anemii stanu zapalnego [4, 9].

T. Kośła, L. Cieślik, M. Skibniewski, R. Wrzesień,
E. M. Skibniewska, P. Michalik

HEPCIDIN – A HORMONE IN IRON METABOLISM IN MAN AND ANIMALS
PART II. THE ROLE OF HEPCIDIN IN DISEASES

SUMMARY

The main role of iron is its part in the haemoglobin composition where it stabilizes its level. However, iron also plays a very important role in immunological processes. Hepcidin was identified as a regulator that communicates the state of iron reserve in the organism with intestine cells responsible for the absorption. In the inflammatory states, when the organism wants to cause the alimony iron deficit, the hepcidin production increases even a hundred folds, thus leading to anaemia. Hecpidin is also a stimulator of inflammation as an antibacterial factor produced in the liver parenchyma. It decreases the absorption of iron in the intestines and increases the secretion of iron to the reticulo-endothelial system. Experiments on animals deprived of hepcidyne and with its excess allow the understanding of the dependence of iron homeostasis and confirm the role of hepcidin as a hormone regulating the iron metabolism.

PIŚMIENNICTWO

1. *Andrews N.C., Roy C.N.*: Forging iron links. *Blood* 2003, 101, (7), 2450.
2. *Bednarek D., Kondracki M.*: Biopierwiastki a odporność zwierząt, w: Wpływ ksenobiotyków na układ odpornościowy, ed. A.K. Siwicki, Instytut Rybactwa Śródlądowego, Olsztyn, 1997, 85-94.
3. *Collins H.L.*: The role of iron in infections with intracellular bacteria. *Immunol. Lett.* 2003, 85, 193-195.
4. *Ganz T.*: Hecpidin, a key regulator of iron metabolism and mediator of anemia of inflammation. *Blood*, 2003, 102 (3), 783-788.
5. *Gehrke S.G., Kulaksiz H., Hermann T., Riedel H.-D., Bents K., Veltkamp C., Stremmel W.*: Expression of hepcidin in hereditary hemochromatosis: evidence for a regulation in response to the serum transferrin saturation and to non-transferrin-bound iron. *Blood* 2003, 102, (1), 371-376.
6. *Jurczyk K.*: Rola żelaza w chorobach wątroby, *Postępy Nauk Medycznych*, 2000, 1, 1-5.
7. *Kleczkowski M., Kluciński W., Sikora J., Kasztelan R.*: Rola wybranych składników mineralnych w procesach oksydacyjnych organizmu. *Medycyna Wet.* 2004, 60 (3), 242-245.
8. *Leong W.I., Lönnnerdal B.*: Hecpidin, the recently identified peptide that appears to regulate iron absorption. *J. Nutr.* 2004, 134, 1-4.

9. Mazur A., Feillet-Coudray Ch., Romier B., Bayle D., Gueux E., Ruivard M., Coudray Ch., Rays-siguier Y.: Dietary iron regulates hepcidin 1 and 2 mRNA in mice. *Metabolism*, 2003, 52, (10), 1229-1231.
10. Nemeth E., Valore E.V., Territo M., Schiller G., Lichtenstein A., Ganz T.:Hepcidin, a putative mediator of anemia of inflammation, is a type II acute-phase protein. *Blood*, 2003, 101, 2461-2463.
11. Nicolas G., Bennoun M., Porteu A., Mativet S., Beaumont C., Grandchamp B., Sirito M., Sawadogo M., Kahn A., Vaulont S.: Severe iron deficiency anemia in transgenic mice expressing liver hepcidin. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2002a, 99, 7, 4596-4601.
12. Nicolas G., Chauvet C., Viatte L., Danan J.L., Bigard X., Devaux I., Beaumont C., Kahn A., Vaulont S.: The gene encoding the iron regulatory peptide hepcidin is regulated by anemia, hypoxia, and inflammation. *J. Clin. Invest.* 2002b, 110, 7, 1037-1044.
13. Simpson R.J., Debnam E.S., Laftah A.H., Solanky N., Bahram S., Schümann K., Srai S.K.S.: Duodenal nonheme iron content correlates with iron stores in mice, but the relationship is altered by *Hfe* gene knock-out. *Blood* 2003, 101, 8, 3316-3318.
14. Singh P.K., Parsek M.R., Greenberg E.P., Welsh M.J.: A component of innate immunity prevents bacterial biofilm development. *Nature* 2002, 417, 552-555.
15. Weinstein D.A., Roy C.N., Fleming M.D., Loda M.F., Wolfsdorf J.I., Andrews N.C.: Inappropriate expression of hepcidin is associated with iron refractory anemia: implications for the anemia of chronic disease. *Blood* 2002, 100, 10, 3776-3781.
16. Zhang A.-S., Xiong S., Tsukamoto H. Enns C.A.: Localization of iron metabolism-related mRNAs in rat liver indicate that HFE is predominantly expressed in hepatocyte. *Blood First Edition Paper*, Online, 2003, 1-25.

RENATA JĘDRZEJCZAK

ŻELAZO I MANGAN W ŻYWNOŚCI

IRON AND MANGANESE IN FOOD

Zakład Analizy Żywności
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego
02-532 Warszawa, ul. Rakowiecka 36
e-mail: jedrzejczak@ibprs.pl
Kierownik: Prof. dr hab. B. Szteke

Omówiono znaczenie dla organizmu i występowanie w żywności żelaza i manganu na podstawie najnowszego piśmiennictwa. Pobranie Fe i Mn wraz z żywnością w różnych krajach porównano z obowiązującymi w tym zakresie normami żywieniowymi. Poruszono problem występowania niedoborów żelaza u ludzi i metod im zapobiegania.

WSTĘP

Żelazo i mangan uznane są za pierwiastki niezbędne dla zdrowia człowieka, które spełniają w organizmie wiele istotnych funkcji. Ich zapotrzebowanie dla zapewnienia prawidłowego funkcjonowania organizmu jest różne w różnym wieku a zarówno nadmiar jak i niedobór jest szkodliwy. Oba pierwiastki dostarczane są do organizmu głównie z żywnością, stąd ocena poziomu ich występowania w produktach spożywczych oraz całodziennych dietach jest niezwykle ważna i w wielu krajach prowadzona jest systematycznie.

UDZIAŁ I FUNKCJE W ORGANIZMIE

Żelazo bierze udział w transporcie i magazynowaniu tlenu, utrzymywaniu odporności humoralnej i komórkowej, a także przemianie energii z żywności. Ważną rolę odgrywa w odpowiednim rozwoju mózgu, mięśni i innych tkanek. Prawie 2/3 całkowitej ilości żelaza w organizmie znajduje się w hemoglobinie, przenoszącej tlen z płuc do tkanek. 25% żelaza magazynowane jest w wątrobie, śledzionie i szpiku kostnym w formach łatwo urozczaialnych (ferrytyna i hemosyderyna). Pozostałe 15% znajduje się w mioglobinie występującej w cytoplazmie komórek mięśniowych, a także w wielu enzymach niezbędnych w metabolizmie tlenowym i innych funkcjach komórkowych [11, 12, 14].

Mangan jest składnikiem i kofaktorem wielu ważnych enzymów, stabilizuje poziom cukru we krwi, bierze także udział w prawidłowym tworzeniu kości i chrząstki, syntezie i metabolizmie cholesterolu, tłuszczów i węglowodanów, potrzebny jest również do prawi-

dłowego funkcjonowania mózgu, mięśni, krzepnięcia krwi, syntezy DNA i RNA oraz wielu innych procesów zapewniających prawidłowe funkcjonowanie różnych organów i tkanek [11, 14].

SZKODLIWOŚĆ WYWOŁANA NIEDOBOREM W ORGANIZMIE

Żelazo. Pomimo dość powszechnego występowania w środowisku, w skali globalnej obserwuje się występowanie niedoborów żelaza u ludzi, którym dotkniętych jest około 2 mld ludzi na świecie. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) ocenia, że ok. 1,5% zgonów spowodowanych jest anemią wywołaną niedoborami żelaza (IDA – iron deficiency anemia). Chorobą tą dotknięte są nie tylko populacje krajów rozwijających się, gdzie występuje powszechny niedobór żywności, ale także, choć w mniejszym stopniu, wysoko rozwiniętych krajów cywilizacji zachodniej (2-8% populacji). W tym ostatnim przypadku, przyczyn upatruje się w spożywaniu produktów o dużym stopniu przetworzenia, zmniejszaniu dziennych racji pokarmowych i ograniczaniu spożycia mięsa [11, 14].

Obserwowanymi symptomami niedoborów żelaza w grupach ryzyka były:

- niemowlęta – osłabienie rozwoju umysłowego i motorycznego, pobudliwość
- dzieci – trudność koncentracji, osłabienie pamięci i zdolności uczenia się, apatia, drażliwość, zmniejszenie pojemności oddechowej,
- dorośli i młodzież – obniżenie sprawności fizycznej, depresja, astma, zaburzenia żołądkowe i temperatury ciała, migrena, zmniejszenie odporności na infekcje, uszkodzenia śluzówki ust (zajady) i nieżyty przewodu pokarmowego.

Mangan. Niedobór manganu u ludzi obserwowany był jedynie w warunkach doświadczalnych, a jego objawami były: niski poziom cholesterolu we krwi, zmiana barwy włosów z czarnych na rude, spowolnienie wzrostu paznokci i łuskowate zapalenie skóry. U zwierząt natomiast niedoborom manganu towarzyszy szereg groźnych symptomów m.in. deformacje szkieletu, zaburzenia wzrostu i funkcji rozrodczych [11, 12].

SZKODLIWOŚĆ ZWIĄZANA Z NADMIAREM W ORGANIZMIE

Żelazo. Zdarzają się, chociaż sporadycznie, przypadki zatruc żelazem. Główną ich przyczyną mogą być wady genetyczne powodujące zaburzenia metabolizmu i zwiększoną absorpcję żelaza, a także przedawkowanie Fe wskutek spożywania nadmiernych ilości preparatów mineralnych. Objawami zatrucia mogą być: wysokie ciśnienie krwi, choroba wieńcowa serca, artretyzm, zaburzenia gastryczne, podwyższone ryzyko chorób nowotworowych, choroba Parkinsona powiązana z jednoczesnym wysokim pobraniem manganu. Dawka śmiertelna dla tego niezwykle pożytecznego i niezbędnego pierwiastka, wynosi 200-250 mg/kg masy ciała [11, 12].

Mangan. Toksyczność manganu została bardzo dobrze rozpoznana w odniesieniu do narażenia zawodowego. Obserwowanymi symptomami nadmiaru manganu w organizmie były: bóle mięśniowe, osłabienie pamięci i refleksu, bezsenność, choroby umysłowe, zwiększone ryzyko zachorowalności na nowotwory, choroba wątroby, i jak już wcześniej wspomniano, choroba Parkinsona [11, 12, 13].

ABSORPCJA, BIOPRZYSWAJALNOŚĆ, INTERAKCJE

Żelazo. WHO ocenia, że przeciętna absorpcja żelaza z większości diet jest rzędu 10%, chociaż może wahać się od 1 do 40%. Podstawowymi czynnikami wpływającymi na absorpcję tego pierwiastka z pożywienia jest stan zapasów w organizmie, chemiczna forma w spożywanej żywności (Fe hemowe i niehemowe) oraz różne czynniki żywieniowe zwiększające bądź zmniejszające jego przyswajalność. Im mniej żelaza w organizmie tym jego absorpcja jest większa. Z kolei przyswajalność żelaza hemowego jest znacznie lepsza niż niehemowego i tylko w niewielkim stopniu zależna od czynników żywieniowych (obecność wapnia w pożywieniu obniża absorpcję) czy kulinarnych (temperatura i czas przygotowywania żywności mogą przyczyniać się do rozpadu hemowego kompleksu Fe). Absorpcja żelaza niehemowego w znacznej mierze zależna jest natomiast od rozpuszczalności jego związków i interakcji z innymi składnikami żywności [12,14].

Czynnikami zwiększającymi absorpcję żelaza niehemowego są: mięso, kwas askorbinowy i witamina C występujące w owocach, sokach, warzywach bulwiastych i liściastych, witamina A i β -karoten oraz inne kwasy organiczne, takie jak kwas cytrynowy czy mlekowy znajdujący się w żywności fermentowanej, a także białe wino. Korzystnie mogą oddziaływać również niektóre procesy kulinarne (termiczne, enzymatyczne) zwiększające bioprzyswajalność żelaza niehemowego w wyniku rozkładu fitynianów. Niekorzystny wpływ na absorpcję żelaza niehemowego wykazują natomiast takie czynniki, jak obecność: fitynianów (rośliny strączkowe, ziarno zbóż, orzechy, nasiona), błonnika (warzywa, owoce), polifenoli (kawa, herbata, czerwone wino), fosforanów oraz niektórych pierwiastków (Ca, Zn) [9, 12, 15, 19].

Mangan. Tylko niewielka ilość manganu jest absorbowana z żywności przez układ pokarmowy (1-4%), na co wpływa szereg czynników żywieniowych i innych. Przyswajalność manganu zmniejszają obecne w pożywieniu pierwiastki takie jak: Fe, Ca, Zn, P i Mg, a także fityniany, błonnik i niektóre witaminy (B_1 , B_6 , C). Wpływ okazuje się mieć również płeć, a mianowicie mężczyźni absorbują mniej manganu niż kobiety. Sugeruje się także, że alkohol może zwiększać toksyczność manganu [11, 13, 14].

ZAPOTRZEBOWANIE ORGANIZMU A ZALECENIA ŻYWIENIOWE

W 1997 Rada ds. Żywności i Żywienia Amerykańskiej Akademii Nauk (Food and Nutrition Board of the National Academy of Sciences) opracowała nową rodzinę zaleceń żywieniowych odnoszących się do oceny diet indywidualnych – DRIs (Dietary Reference Intakes) [14]. Obejmują one przeciętne zapotrzebowanie spełniające wymagania żywieniowe 50% zdrowych osób określonej populacji (EAR – Estimated Average Requirement), zalecane pobranie z żywnością spełniające wymagania żywieniowe 97,5% zdrowych osób określonej populacji (RDA – Recommended Dietary Allowance), odpowiednie pobranie, które zakłada pokrycie zapotrzebowania wszystkich osób określonej populacji (AI – Adequate Intake) oraz najwyższy tolerowany poziom pobrania z żywnością, wodą i suplementami, nie powodujący, z dużym prawdopodobieństwem, szkodliwego działania u osób w danej grupie populacji (UL – Tolerable Upper Intake Level).

Zapotrzebowanie organizmu (EAR) i zalecane spożycie (RDA) oszacowano jedynie w odniesieniu do żelaza (z wyjątkiem populacji 0-6 miesięcy), gdyż tylko dla tego pier-

Tabela I. Zapotrzebowanie (EAR), zalecane lub odpowiednie spożycie (RDA/AD), najwyższe tolerowane pobranie (UL) i krajowe zalecenia żywieniowe dla Fe i Mn w poszczególnych grupach populacji [14, 25]
Requirements (EAR), recommended or adequate intakes (RDA/AD), upper tolerable levels (UL) and Polish recommendations for Fe and Mn in different population groups [14, 25]

Grupy populacji	Wiek (lata)	Fe				Mn	
		EAR mg/dzień	RDA/AI* mg/dzień	Zalecenia krajowe mg/dzień	UL mg/dzień	AI mg/dzień	UL mg/dzień
Niemowlęta	0-0,5	-	0,27*	10	40	0,003	-
	0,5-1	6,9	11	15	40	0,6	-
Dzieci	1-3	3,0	7	10	40	1,2	2
	4-8	4,1	10	10	40	1,5	3
Kobiety: młodzież i dorośli	9-13	5,7	8	16	40	1,6	6
	14-18	7,9/23 ¹ /7 ²	15/27 ¹ /10 ²	17	45	1,6/2 ¹ /2,6 ²	9
	19-50	8,1/22 ¹ /6,5 ²	18/27 ¹ /9 ²	18/26 ¹ /20 ²	45	1,8/2 ¹ /2,6 ²	9/11 ^{1,2}
	>50	5	8	13	45	1,8/2 ¹ /2,6 ²	9/11 ^{1,2}
Mężczyźni: młodzież i dorośli	9-13	5,9	8	14	40	1,9	6
	14-18	7,7	11	15	45	2,2	9
	>19	6	8	15	45	2,3	11

¹ kobiety w ciąży
² kobiety karmiące

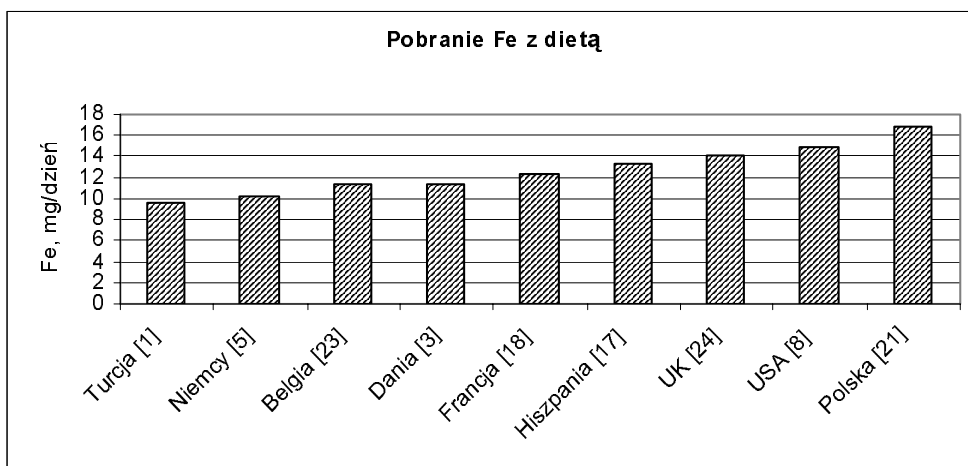
wiastka była wystarczająco duża liczba danych doświadczalnych. Dla manganu natomiast określone zostało jedynie odpowiednie pobranie (AI). Wartości zaleceń żywieniowych dla obu tych pierwiastków z uwzględnieniem wieku i płci w porównaniu do zaleceń krajowych przedstawiono w tabeli I.

WYSTĘPOWANIE W ŻYWNOSCI

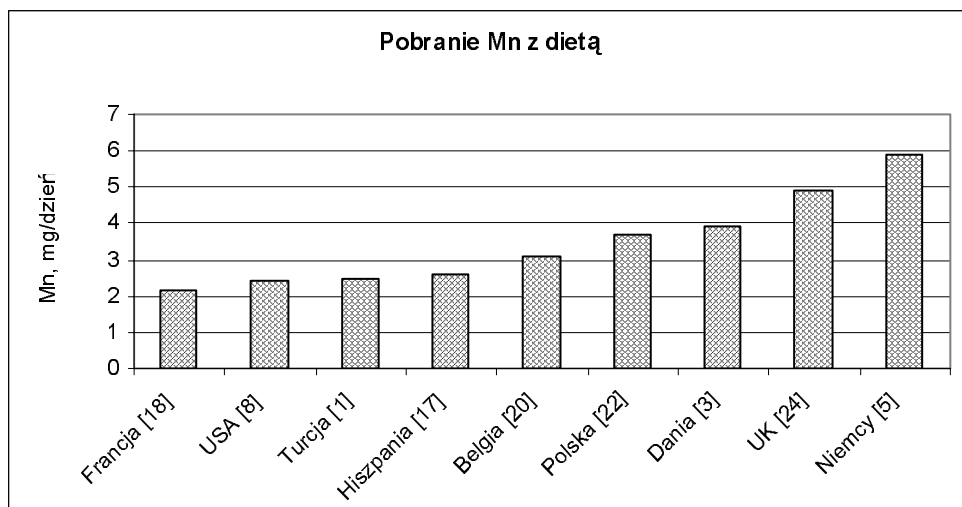
Zawartości żelaza i manganu w żywności podlegają znacznym wahaniom, a wpływa na nie zarówno pochodzenie surowców jak i procesy technologiczne jakim są one poddawane. Żelazo ponadto występuje w żywności dwóch formach: hemowej i niehemowej. Bogatym źródłem hemowej formy żelaza są produkty pochodzenia zwierzęcego: podroby, mięso, drób i ryby (2-70 mg/kg Fe), a niehemowej – produkty pochodzenia roślinnego: produkty zbożowe (3-340 mg/kg Fe), warzywa i owoce (1-50 mg/kg Fe) oraz rośliny strączkowe (18-89 mg/kg Fe) [1, 4, 6, 7, 8, 16, 24]. Najwięcej manganu zawierają natomiast produkty zbożowe (2-340 mg/kg Mn), rośliny strączkowe (4-25 mg/kg), warzywa zielone (0,2-25 mg/kg Mn) oraz orzechy (4-23 mg/kg Mn) [1,4,8,10,16,24].

POBRANIE Z ŻYWNOSCIĄ W RÓŻNYCH KRAJACH

Dzienne pobranie Fe i Mn wraz z żywnością przez osoby dorosłe w różnych krajach wg najnowszych dostępnych danych literaturowych przedstawione jest na Ryc. 1 i 2. Kształtowało się na poziomie od 9,6 do 16,8 mg dla Fe i od 2,2 do 5,9 mg dla Mn. Grupami żywności wnoszącymi do organizmu dorosłego człowieka najwięcej żelaza, zależnie od zwyczajów żywieniowych i zawartości tego pierwiastka w produktach spożywczych, okazały się: pieczywo i produkty zbożowe (19-74%), mięso, drób i ryby (11-35%), warzywa i produkty warzywne (7-14%), owoce i ich przetwory (1-6%), mleko i produkty mleczne



Ryc. 1. Pobranie żelaza z diety w różnych krajach.
Dietary iron intake in different countries.



Ryc. 2. Pobranie manganu z dietą w różnych krajach.
Dietary manganese intake in different countries.

(0-14%) oraz napoje (1-14%). Najwięcej manganu wnosili natomiast produkty zbożowe (32-96%), napoje (16-48%) i warzywa (3-14%).

ZAPOBIEGANIE NIEDOBOROM ŻELAZA – WZBOGACANIE, SUPLEMENTACJA

Powszechność problemów zdrowotnych wynikających z niedoborów żelaza skłoniła wiele krajów do podjęcia strategicznych działań. Założeniem ich jest edukacja żywieniowa, zwiększenie konsumpcji żywności bogatej w żelazo, zwłaszcza łatwo przyswajalnego, wzbogacanie produktów spożywczych stanowiących podstawę diety oraz suplementację.

W UK, już od czasów II wojny światowej wprowadzone zostało obligatoryjne wzbogacanie mąki zawierającej poniżej 16,5 mg/kg żelaza. Inne produkty spożywcze były i są wzbogacane na zasadach dobrowolności przez producentów na poziomie 70-120 mg/kg Fe. W USA wzbogacane są w żelazo odżywki dla dzieci oraz niektóre produkty zbożowe dla dorosłych. Aktualnie realizowane są dwa projekty w tym zakresie: AREA 2004-2006, którego celem jest zapobieganie niedoborom żelaza u kobiet w wieku rozrodczym i dzieci oraz IDEA (Iron Deficiency Elimination Action), dążeniem którego jest skuteczne zmniejszenie liczby przypadków występowania IDA o jedną trzecią do 2010 r. Również WHO podejmuje działania na tym polu nadzorując programy wzbogacania mąki w żelazo w krajach Śródziemnomorskich, Bliskiego Wschodu i Afryki. Podobne programy prowadzone są w Azji (Filipiny – wzbogacanie ryżu, Wietnam – wzbogacanie przyprawy do ryb, Chiny – wzbogacanie sosu sojowego), krajach Ameryki Łacińskiej (Wenezuela – wzbogacanie mąki kukurydzianej, pszennej) i Australii (wzbogacane są produkty zbożowe śniadaniowe, pieczywo, mąka, makarony, mięso, warzywa i drożdże) [2, 11]. W Polsce także prowadzone są badania związane z tą tematyką [25].

Suplementację w postaci gotowych preparatów, stosuje się w przypadkach zdiagnozowanej choroby IDA i braku możliwości uzupełnienia niedoborów żelaza poprzez spożywanie odpowiednich pokarmów. Konieczna jednak jest w tym względzie rozważa, gdyż nadmiar żelaza wprowadzany do organizmu może powodować negatywne skutki uboczne od strony układu pokarmowego. Podnoszony jest również problem roli żelaza w tworzeniu wolnych rodników w organizmie.

R. Jędrzejczak

IRON AND MANGANESE IN FOOD

SUMMARY

The paper presents the literature overview of iron and manganese functions in human organism, consequences of their «deficiency and toxicity, absorption, bioavailability and interactions with food components. The actual data on their occurrence in food and intake data in different countries in comparison to RDA and AI are also presented. Effective strategies that are undertaken in different countries to combat iron deficiency in humans are also mentioned.

PIŚMIENNICTWO

1. *Aras N.K., Kumpulainen J.T.*: Trace elements in Turkish wheat and human diets. Proceedings of the Technical Workshop on Trace elements, natural antioxidants and contaminants. FAO 1996, 103-117.
2. *Ball M.J., Bartlett M.A.*: Dietary intake and iron status of Australian vegetarian women. *Am. J. Clin. Nutr.* 1999, 70, 353-358.
3. *Bro S., Sandstrom B., Heydorn K.*: Intake of essential and toxic trace elements in a random sample of Danish men as determined by the duplicate portion sampling technique. *J. Trace Elem. Electrocytes Health Dis.* 1990, 4(3), 147-155.
4. *Brüggemann J., Kumpulainen J.*: The status of trace elements in staple foods from the former Federal Republic of Germany. I. Contents of 11 trace elements. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1995, 201, 1-6.
5. *Brüggemann J., Döfner H.H., Hecht H., Kumpulainen J.T., Westermaier Th.*: Status of trace elements in staple foods from Germany 1990-1994. Proceedings of the Technical Workshop on Trace elements, natural antioxidants and contaminants. FAO 1996, 7-60.
6. *Cabrera C., Lorenzo M.L., Lopez M.C.*: Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium, copper, iron, lead, and selenium in fruit slurry: analytical application to nutritional and toxicological quality control. *J. AOAC Int.* 1995, 78(4), 1061-1067.
7. *Cabrera C., Lloris F., Gimenez R., Olalla M., Lopez M.C.*: Mineral content in legumes and nuts: contribution to Spanish dietary intake. *Sci. Total Environ.* 2003, 308, 1-14.
8. *Capar S.G., Cunningham W.C.*: Element and radionuclide concentrations in food: FDA Total Diet Study 1991-1996. *J. AOAC Int.* 2000, 83(1), 157-177.
9. *Cook J.D., Reddy M.B.*: Effect of ascorbic acid intake on nonheme-iron absorption from a complete diet. *Am. J. Clin. Nutr.* 2001, 73, 93-98.
10. *Ellen G., van Loon J.W., Tolsma K.*: Heavy metals in vegetables grown in the Netherlands and in domestic and imported fruits. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1990, 190, 34-39.
11. Expert Group on Vitamins and Minerals (EVM). Safe and upper levels for vitamins and minerals, May 2003.

12. FAO/WHO: Human vitamin and mineral requirements. Report of a joint FAO/WHO expert consultation, Bangkok, Thailand, FAO/WHO, Food and Nutrition Division, FAO Rome. Ch. 13 Iron. 2002, 195-221.
13. *Finley J.W., Davis C.D.*: Manganese deficiency and toxicity: Are high or low dietary amounts of manganese cause for concern? *Biofactors* 1999, 10(1), 15-24.
14. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine. Dietary Reference Intakes for vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium and zinc (2000). Washington, DC, National Academy Press 2001.
15. *Garcia-Casal M.N., Layrisse M., Solano L., Baron M.A., Arguello F., Llovera D., Ramirez J., Leets I., Tropper E.*: Vitamin A and b-carotene can improve nonheme iron absorption from rice, wheat and corn by humans. *J. Nutr.* 1998, 128, 646-650.
16. *Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K.*: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. Wyd. IŻŻ Warszawa 1998.
17. *Moreiras O., Cuadrado C., Kumpulainen J.T., Carbajal A., Ruiz-Roso B.*: Intake of contaminants, heavy metals and nutrients with potential toxicity via total diet in four geographical areas of Spain. Proceedings of the Technical Workshop on Trace elements, natural antioxidants and contaminants. FAO 1996, 61-93.
18. *Noël L., Leblanc J.-C., Guérin T.*: Determination of several elements in duplicate meals from catering establishments using closed vessel microwave digestion with inductively coupled plasma mass spectrometry detection: estimation of daily dietary intake. *Food Addit. Contam.* 2003, 20(1), 44-56.
19. *Reddy M.B., Hurrell R.F., Cook J.D.*: Estimation of nonheme-iron bioavailability from meal composition. *Am. J. Clin. Nutr.* 2000, 71, 937-943.
20. *Robberecht H.J., Hendrix P., Cauwenberg R., Deelstra H.A.*: Daily dietary manganese intake in Belgium, using duplicate portion sampling. *Z. Lebensm. Unters Forsch.* 1994, 199(6), 446-448.
21. *Sekula W., Niedziałek Z., Figurska K., Morawska K., Boruc T.*: Spożycie żywności w Polsce w latach 1950-1996 w przeliczeniu na energię i składniki odżywcze. Wyd. IŻŻ 1997.
22. *Skibniewska K.A.*: Estimation of iron, copper, zinc and manganese intake from duplicate diets provided by hospitals in Poland, 1993-1996. *Food Addit. Contam.* 2002, 19(10), 969-973.
23. *Van Cauwenbergh R., Hendrix P., Robberecht H., Deelstra H.*: Daily dietary iron intake in Belgium using duplicate portion sampling. *Eur. Food Res. Tech. A* 1997, 205, 401-406.
24. *Ysart G., Miller P., Crews H., Robb P., Baxter M., De L'Agry C., Lofthouse S., Sargent C., Harrison N.*: Dietary exposure estimates of 30 elements from UK Total Diet Study. *Food Addit. Contam.* 1999, 16(9), 391-403.
25. *Ziemiański Ś., Bulhak-Jachymczyk B., Budzyńska-Topolowska J., Panczenko-Kresowska B., Wartanowicz. M.*: Normy żywienia dla ludności w Polsce. Nowa Medycyna 1998, 4, 1-27.

BARBARA SZTEKE, RENATA JĘDRZEJCZAK, WIESŁAWA RĘCZAJSKA

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA I MANGANU W WYBRANYCH ROŚLINACH JADALNYCH

IRON AND MANGANESE IN SELECTED EDIBLE PLANTS

Zakład Analizy Żywności
Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego
02-532 Warszawa, ul. Rakowiecka 36
e-mail: szteke@ibprs.pl
Kierownik: prof. dr hab. B. Szteke

Oznaczono zawartość żelaza i manganu w próbkach truskawek, marchwi, ziemniaków i ziarna pszenicy pobranych w latach 2001-2003 z upraw towarowych w różnych regionach kraju.

WSTĘP

Żelazo i mangan należą do grupy pierwiastków niezbędnych dla ludzi, a głównym ich źródłem dla organizmu jest żywność. Zmiany zachodzące w środowisku przyrodniczym pociągają za sobą również zmiany składu roślin, co wskazuje na konieczność stałego aktualizowania informacji o zawartości poszczególnych pierwiastków w roślinnych produktach spożywczych [1, 2, 3]

Celem pracy było przeprowadzenie w ciągu trzech kolejnych sezonów wegetacyjnych badań zawartości żelaza i manganu w czterech gatunkach roślin reprezentujących: owoce, warzywa, ziemniaki i ziarno zbóż pochodzące z różnych regionów Polski.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Próbki truskawek (129), korzeni marchwi (129), ziemniaków (129) oraz ziarna pszenicy (132) pobrano w fazie dojrzałości zbiorczej, bezpośrednio z gruntowych upraw towarowych zlokalizowanych w rolniczych regionach Polski. W każdym województwie wyznaczone punkty pobierania próbek (zlokalizowane na terenie jednej gminy) były wspólne dla wszystkich czterech roślin. Corocznie pobierano materiał do badań w województwie mazowieckim, a ponadto w 2001 roku w woj. kujawsko-pomorskim i lubelskim, w 2002 roku w woj. wielkopolskim i małopolskim oraz w 2003 roku w woj. podlaskim i świętokrzyskim.

Truskawki myto i suszono bibułą, marchew, ziemniaki myto, suszono bibułą i obierano a następnie homogenizowano w malakserze. Ziarno pszenicy mielono w młynku Cyclotec 1093, Tecator. Do mineralizacji próbek zastosowano mineralizację mokrą w układzie otwartym (blok grzejny). Do próbek odważano ok. 5 g truskawek, marchwi, ziemniaków lub ok. 2 g pszenicy, dodawano 15 ml

mieszaniny kwasów $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (3:1) i pozostawiano pod przykryciem do następnego dnia. Próbkę mineralizowano stopniowo podnosząc temperaturę bloku do 200°C , a otrzymany roztwór przenoszono wodą do kolbki pomiarowej o poj. 50 ml. Do przygotowania próbek stosowano wodę podwójnie destylowaną w szkle oraz kwasy o czystości spektralnej.

Oznaczenia zawartości żelaza i manganu wykonano przy zastosowaniu płomieniowej spektrometrii absorpcji atomowej (FAAS) przy użyciu spektrometru Solar. Żelazo oznaczano przy $\lambda = 248,3$ nm, mangan przy $\lambda = 279,5$ nm. Zakres analityczny dla Fe i Mn był zwarty w przedziale 0,05-2,0 mg/l, a granica oznaczalności dla obu pierwiastków wynosiła 0,05 mg/kg.

Tabela I. Wyniki oznaczania żelaza i manganu w certyfikowanych materiałach odniesienia
Results of iron and manganese determination in certified reference materials

	CTA-VTL 2 (Virginia tobacco leaves, IChTJ, Polska)				CL-1 (liście kapusty, AGH, Polska)			
	n	Zawartość (mg/kg)		Odzysk (%)	n	Zawartość (mg/kg)		Odzysk (%)
		certyfikowa	oznaczona			certyfikowana	oznaczona	
Fe	6	1083±33	1100±15	102	12	58,4±3,9	58,8±1,3	101
Mn	6	79,7±2,6	81,5±1,5	102		57,6±2,1	59,9±1,9	104
NIST 1515 (Apple leaves, USA)					INCT-TL-1 (Tea leaves, IChTJ, Polska)			
Mn	6	54±3	53,9±1,0	100	6	1570±110	1630±37	104

Zastosowana procedura analityczna została objęta systemem zapewniania jakości analiz (AQA – analytical quality assurance), m.in. wykonano analizy czterech certyfikowanych materiałów odniesienia (tabela I) a procedura oznaczania żelaza uzyskała akredytację PCA.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki oznaczeń zawartości żelaza i manganu w wybranych roślinach jadalnych zebrano w tabelach II-V, oraz przedstawiono na rycinach 1-4.

Zawartości obu pierwiastków w zbadanych próbkach wykazują rozrzut, charakterystyczny dla każdego rodzaju rośliny i oznaczanego w niej pierwiastka, określony współczynnikiem zmienności SD%. Rozrzut ten często jest także zależny od roku pobrania próbek. Najmniejszą zmienność zawartości żelaza zaobserwowano dla ziemniaków (ok. 23%), co może wskazywać na stabilną zawartość tego pierwiastka w tym warzywie, a najwyższą w przypadku truskawek (ok. 65%). Zmienność zawartości manganu w badanych próbkach jest wyraźnie większa niż żelaza, i wynosi od ok. 40% dla ziarna pszenicy do ok. 90% dla marchwi. Ilustrują to wykresy współzależności pomiędzy zawartością żelaza i manganu w badanych roślinach (ryc. 1). Jednak zawartości średnie i mediana oraz wartości 90. percentyla zarówno żelaza jak i manganu w badanych roślinach utrzymują się na ogół na zbliżonym poziomie w okresie trzech lat, z wyjątkiem truskawek, które wykazują większe zróżnicowanie zawartości obu metali w próbkach pochodzących z kolejnych sezonów wegetacyjnych.

Wpływ regionu pobrania próbek na zawartość w nich żelaza i manganu (ryc. 2-4) jest zależny przede wszystkim od rodzaju rośliny, ale może być uwarunkowany jednocześnie sezonem pobrania próbek i w pewnej mierze środowiskowymi właściwościami regionu.

Tabela II. Zawartość żelaza i manganu w truskawkach (mg/kg) w latach 2001-2003; n = 129
Iron and manganese content in strawberry fruits (mg/kg) in 2001-2003; n = 129

Parametr	Zawartość							
	żelazo				mangan			
	2001	2002	2003	2001-2003	2001	2002	2003	2001-2003
minimalna	1,58	1,80	1,20	1,20	1,11	1,28	1,55	1,11
maksymalna	13,00	15,00	9,52	15,00	16,80	10,00	17,20	17,20
średnia	4,51	4,15	3,03	3,88	3,98	3,41	5,16	4,21
mediana	3,68	2,94	2,69	3,10	2,64	2,88	4,68	3,43
SD	2,73	2,97	1,51	2,53	3,59	1,86	2,89	2,94
SD (%)	60	72	50	65	90	55	56	70
90 percentyl	6,90	7,33	4,50	6,49	9,63	6,14	8,05	7,53

Tabela III. Zawartość żelaza i manganu w marchwi (mg/kg) w latach 2001-2003; n = 129
Iron and manganese content in carrots (mg/kg) in 2001-2003; n = 129

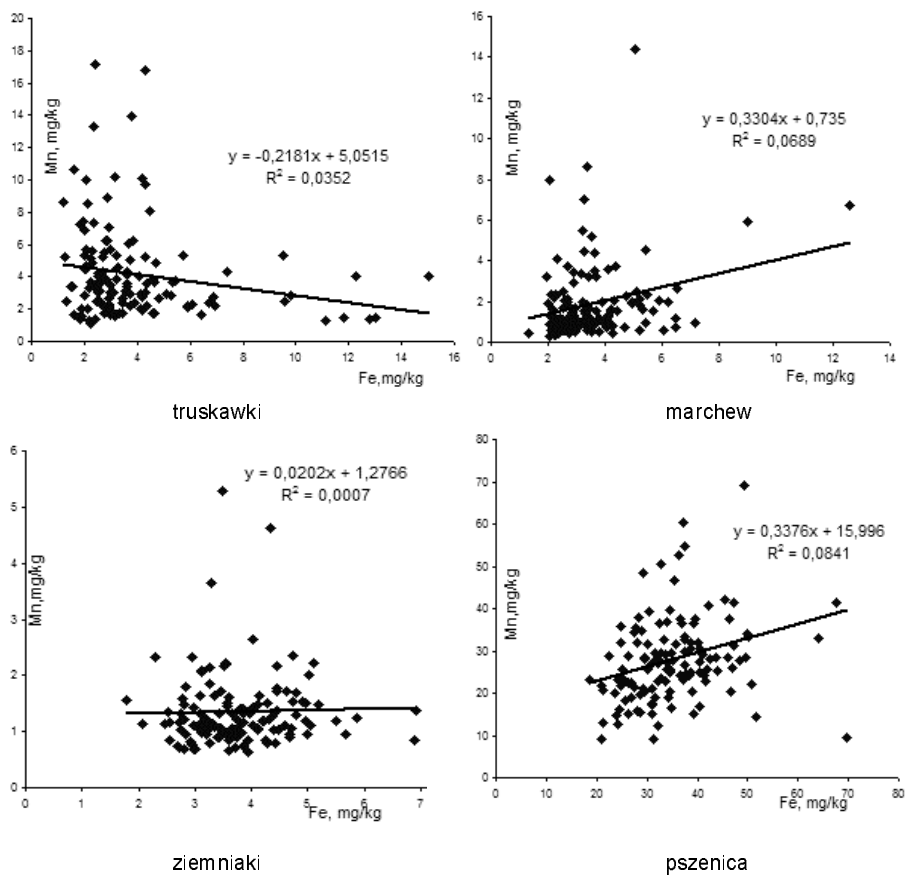
Parametr	Zawartość							
	żelazo				mangan			
	2001	2002	2003	2001-2003	2001	2002	2003	2001-2003
minimalna	2,07	1,32	1,96	1,32	0,40	0,30	0,44	0,30
maksymalna	12,60	7,16	6,51	12,60	6,69	14,40	8,63	14,40
średnia	3,53	3,71	3,42	3,55	1,52	1,98	2,21	1,91
mediana	3,00	3,40	3,28	3,28	1,10	1,01	1,88	1,32
SD	1,89	1,41	1,14	1,50	1,29	2,53	1,65	1,89
SD (%)	54	38	33	42	85	128	75	99
90 percentyl	4,38	5,43	5,34	5,36	2,48	3,69	4,27	3,70

Tabela IV. Zawartość żelaza i manganu w ziemniakach (mg/kg) w latach 2001-2003; n = 129
Iron and manganese content in potatoes (mg/kg) in 2001-2003; n = 129

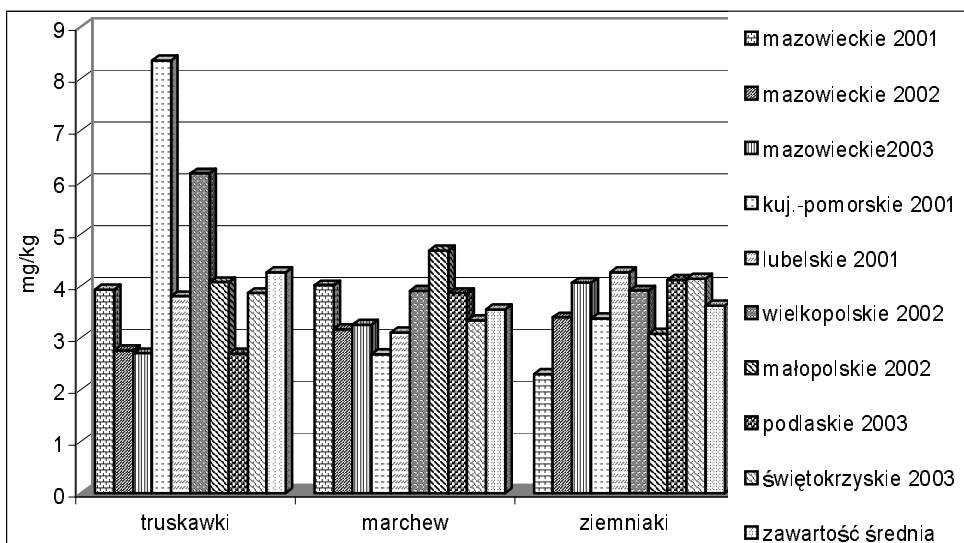
Parametr	Zawartość							
	żelazo				mangan			
	2001	2002	2003	2001-2003	2001	2002	2003	2001-2003
minimalna	2,08	1,79	2,46	1,79	0,67	0,69	0,64	0,64
maksymalna	6,88	5,86	6,91	6,91	3,65	2,23	5,29	5,29
średnia	3,74	3,51	3,50	3,77	1,19	1,35	1,46	1,35
mediana	3,60	3,35	4,02	3,67	0,96	1,32	1,30	1,18
SD	0,91	0,80	0,83	0,87	0,62	0,35	0,85	0,66
SD (%)	24	23	24	23	53	26	58	49
90 percentyl	4,63	4,60	4,94	4,82	2,17	1,73	2,17	2,10

Tabela V. Zawartość żelaza i manganu w ziarnie pszenicy (mg/kg) w latach 2001-2003; n = 132
Iron and manganese content in wheat grains (mg/kg) 2001-2003; n = 132

Parametr	Zawartość							
	żelazo				mangan			
	2001	2002	2003	2001-2003	2001	2002	2003	2001-2003
minimalna	18,7	21,0	18,7	18,7	9,2	9,2	15,1	9,2
maksymalna	167,0	101,6	46,4	167,0	69,1	48,3	60,4	69,1
średnia	43,0	35,5	32,0	36,9	28,2	24,6	30,4	27,8
mediana	38,7	32,5	31,5	34,0	27,2	24,1	29,3	26,8
SD	22,7	14,2	6,0	16,5	11,5	8,6	10,3	10,5
SD (%)	53	40	19	45	41	35	34	38
90 percentyl	50,9	49,5	39,9	48,2	35,2	35,1	40,3	39,1

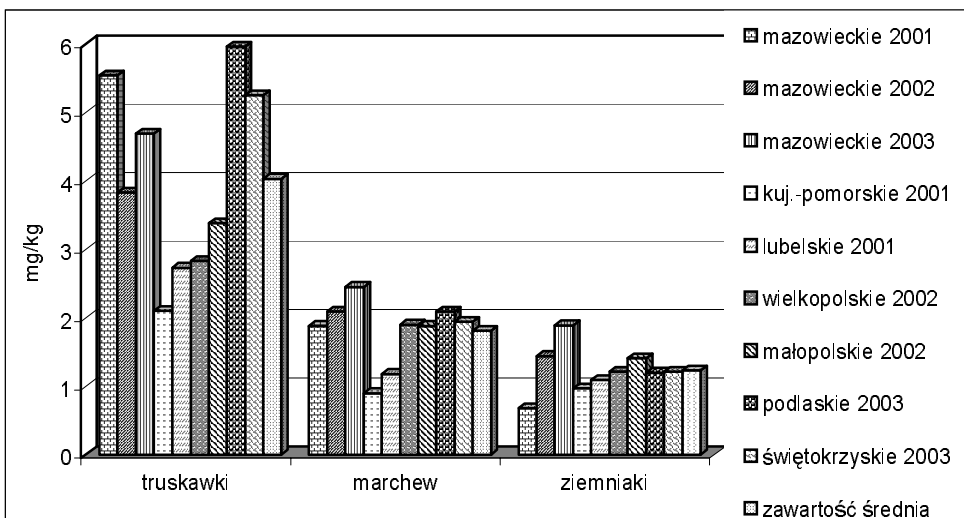


Ryc. 1. Współwystępowanie żelaza i manganu w roślinach jadalnych w latach 2001-2003.
Co-occurrence of iron and manganese in edible plants in 2001-2003.



Ryc. 2. Średnie zawartości żelaza w roślinach jadalnych pobranych w różnych województwach w latach 2001-2003.

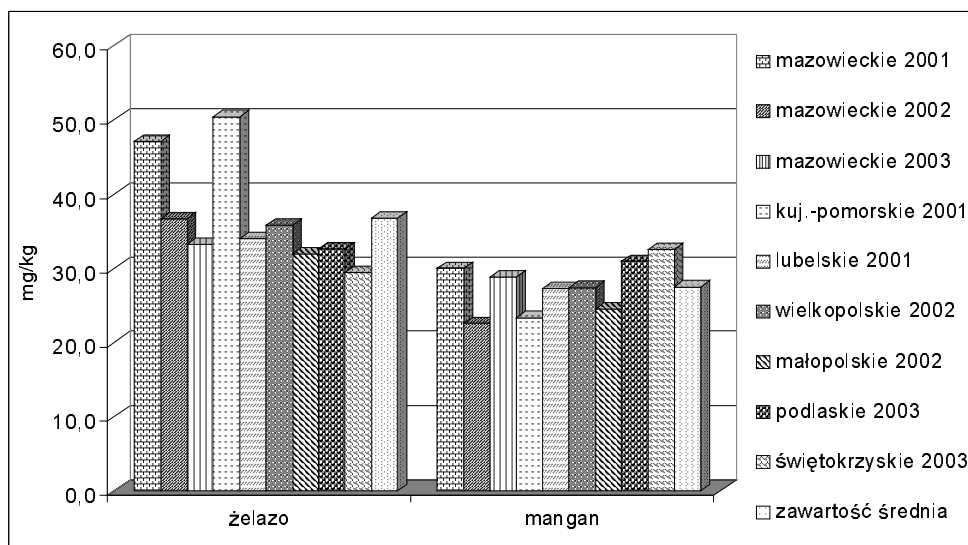
Mean iron contents in edible plants in various voivodships in 2001-2003.



Ryc. 3. Średnie zawartości manganu w roślinach jadalnych pobranych w różnych województwach w latach 2001-2003.

Mean manganese contents in edible plants in various voivodships in 2001-2003.

Np. porównując zawartości żelaza w próbkach pobranych roślin w kolejnych latach w woj. mazowieckim jest widoczne, że w pierwszym roku badań największą średnią zawartość tego pierwiastka stwierdzono w truskawkach, ale w następnych dwóch latach zawartość ta była jednakowa. Podobną tendencję można zaobserwować dla marchwi, podczas gdy dla



Ryc. 4. Średnie zawartości żelaza i manganu w ziarnie pszenicy pobranym w różnych województwach w latach 2001-2003.

Mean iron and manganese contents in wheat grains in various voivodships in 2001-2003.

ziemniaków najwyższą średnią zawartość żelaza stwierdzono w ostatnim roku badań. Najwyższe zawartości żelaza w badanych roślinach stwierdzono w truskawkach z woj. kujawsko-pomorskiego, ale w województwie tym stwierdzono również najniższą zawartość tego pierwiastka w marchwi i jedną z najniższych w pszenicy. Podobne spostrzeżenia dotyczą zawartości manganu w badanych roślinach. Oznacza to, że na podstawie zawartości badanego pierwiastka w jednym gatunku rośliny i w jednym sezonie wegetacyjnym nie można wnioskować o zasobności w ten składnik ogółu płodów rolnych z danego regionu.

Ogólnie biorąc, średnie poziomy żelaza i manganu w marchwi, ziemniakach i pszenicy, niezależnie od terminu i regionu pobrania próbek utrzymywały się na zbliżonym, stałym poziomie. Pewnym wyjątkiem okazały się truskawki, dla których zmienność zawartości badanych pierwiastków w zależności od sezonu i regionu pobrania próbek była większa.

Uzyskane wyniki oznaczania zawartości żelaza w marchwi, truskawkach i ziemniakach wskazują na ok. dwukrotnie mniejszą zawartość tego pierwiastka od danych zawartych w Tabelach składu i wartości odżywczych opublikowanych w 1983 roku [4] i nieco mniejszą od danych w Tabelach z 1998 roku [5]. Wg Tabel, zawartość żelaza w truskawkach wynosi 7 i 7 mg/kg, w marchwi 9 i 5 mg/kg, w ziemniakach 10 i 5 mg/kg, odpowiednio [4, 5], oraz w ziarnie pszenicy 38 mg/kg [5] a oznaczone w ramach tej pracy odpowiednie wartości dla tych roślin wynoszą 3,88 mg/kg, 3,55 mg/kg, 3,77 mg/kg. i 36,90 mg/kg. Może to wskazywać na tendencję zubożenia zawartości żelaza w ważnych surowcach jadalnych uprawianych w Polsce w okresie ostatnich 25 lat. Oznaczone aktualnie zawartości manganu i zawartości podane w tabelach [5] znajdują się na zbliżonym poziomie, z wyjątkiem truskawek, dla których wartości oznaczone w ramach tej pracy są ok. dwukrotnie wyższe niż w podawane w tabelach (4,2 i 2,2 mg/kg)

WNIOSKI

1. Zawartości żelaza i manganu w truskawkach, marchwi, ziemniakach i pszenicy wykazują zmienność, charakterystyczną dla rodzaju badanej rośliny i pierwiastka
2. Średnie zawartości żelaza i manganu w badanych roślinach, z wyjątkiem truskawek, pobranych w kolejnych latach i w różnych regionach są na ogół zbliżone,
3. Uzyskane wyniki mogą wskazywać na obniżenie zawartości żelaza w badanych roślinach jadalnych uprawianych w Polsce.

B. Szteke, R. Jędrzejczak, W. Ręczajska

IRON AND MANGANESE IN SELECTED EDIBLE PLANTS

SUMMARY

The contents of iron and manganese were determined in samples of strawberry fruits (129), carrots (129), potatoes (129) and wheat grains (132), collected in 2001, 2002 and 2003, sampled from the same sites from commercial plantations in seven various regions of Poland. Metals were determined by the flame atomic absorption spectrometry technique (FAAS) after wet mineralization. The system analytical quality assurance (AQA) was introduced.

Mean iron and manganese contents found in plants were: 3,88 mg/kg and 4,21 mg/kg in strawberries, 3.55 mg/kg and 1.91 mg/kg in carrot, 3.77 mg/kg and 1.35 mg/kg in potatoes and 36.9 mg/kg and 27.8 mg/kg in wheat, respectively. Among four studied species of edible plants, sites and period of sampling had a lowest impact on Fe and Mn contents in potatoes whereas have affect on their contents in strawberries.

PIŚMIENNICTWO

1. *Dybczyński R.*: Materiały odniesienia i ich rola w zapewnieniu jakości w nieorganicznej analizie śladowej. W: *Problemy jakości nieorganicznej analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego*. Red.: A. Kabata-Pendias, B. Szteke, Wyd. 2. ŻAK, Warszawa, 1998, 41-78.
2. *Nielson K.K., Mahoney A.W., Rogers V.C.*: X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry measurement in foods. *J. Agric. Food Chem.* 1988, 36, 1211-1216.
3. *Wojciechowska-Mazurek M., Karłowski K., Starska K., Ćwiek-Ludwicka K., Brulińska-Ostrowska E.*: Ocena zawartości ołowiu w wybranych grupach produktów spożywczych. *Zeszyty Naukowe Komitetu PAN „Człowiek i środowisko”* 1998, 21, 339-351.
4. *Piekarska J., Łoś-Kuczera M.*: Skład i wartość odżywcza produktów spożywczych. PZWL, Warszawa, 1983.
5. *Kunachowicz H., Nadolna J., Przygoda B., Iwanow K.*: Tabele wartości odżywczych produktów spożywczych. Wyd. IŻŻ Warszawa, 1998.

ZBIGNIEW MARZEC, AGNIESZKA MARZEC, STANISŁAW ZARĘBA

CAŁODOBOWE RACJE POKARMOWE ŹRÓDŁEM ŻELAZA I MANGANU DLA OSÓB DOROSŁYCH

DAILY FOOD RATIONS AS A SOURCE OF IRON AND MANGANESE FOR ADULTS

Katedra i Zakład Bromatologii
Akademia Medyczna
20-081 Lublin, ul. Staszica 4
Kierownik: prof. dr hab. S. Zaręba

W latach 1996, 1997, 1998 i 2004 przebadano całodobowe diety osób dorosłych pod kątem zawartości żelaza i manganu. Diety zebrano techniką podwójnej porcji a żelazo i mangan oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej. Równocześnie oszacowano zawartość tych pierwiastków w dietach na podstawie składu diet opierając się na danych tabelarycznych.

WSTĘP

Rola żelaza w przenoszeniu tlenu przez hemoglobinę w procesach red-ox zachodzących w cytochromach jak również powstawaniu reaktywnych form tlenu (ROS) oraz odporności humoralnej i komórkowej jest niezmiernie ważna [3, 15]. Również mangan jest składnikiem wielu enzymów biorących udział w regulacji metabolizmu komórkowego jako składnik kinaz i fosfataz regulacyjnych czy kofaktor poza-mitochondrialnej dysmutazy nadtlenowej. Dodatkowo istotna jest zależność żelazo – mangan [12], ponieważ oba te metale rywalizują o to samo białko w surowicy (transferynę) oraz o układy transportu tzw. białko nośnikowe DMT 1 (divalent metal transporter).

Głównym źródłem tych pierwiastków dla osób dorosłych nienarażonych zawodowo na kontakt z pyłami żelaza i manganu jest żywność, stąd prowadzone są liczne badania nad ich pobraniem z całodobowymi racjami pokarmowymi różnych grup ludności. Istnieją krajowe doniesienia wskazujące, że w części populacji mogą występować niedobory żelaza, zwłaszcza w grupie kobiet [2, 8, 16, 17]. Z danych zagranicznych wynika, że poziomy pobrania tego pierwiastka są zbliżone lub wyższe od danych krajowych zwłaszcza w grupie kobiet [4, 19].

Celem pracy było określenie pobrania żelaza i manganu z całodobowymi racjami pokarmowymi studentów z Lublina i okolic, z którego to obszaru takich danych praktycznie nie było. Postanowiono również porównać wyniki otrzymane drogą analizy duplikatów diet z wynikami oszacowań dla tych samych racji uzyskanymi na podstawie danych tabelarycz-

nych w celu ustalenia stopnia pokrycia zapotrzebowania na oba pierwiastki w świetle zaleceń żywieniowych [20] oraz określenia kompatybilności obu metod oceny pobrania żelaza i manganu z diety.

MATERIAŁ I METODY

Badaniami w latach 1996, 1997, 1998, 2004 objęto łącznie całodobowe diety 50 mężczyzn i 52 kobiet w wieku 20-28 lat; w sumie pobrano 187 całodobowych racji pokarmowych (96-diet od kobiet i 91 od mężczyzn). Do badań wybrano losowo studentów, którzy żywili się w domu rodzinnym i prowadzili tryb życia o umiarkowanym wydatku energetycznym (nie uprawiali np. wyczynowo sportów).

Tabela I. Parametry badanych całodobowych diet osób dorosłych
Parameters of investigated daily diets of adults

Rok	Liczba diet	Kobiety		Liczba diet	Mężczyźni	
		Masa (g)	Energia (kcal)		Masa (g)	Energia (kcal)
1996	14	1993 ± 312	2022 ± 374	11	2645 ± 674	2725 ± 688
1997	23	2709 ± 421	2471 ± 437	29	2938 ± 614	2904 ± 594
1998	27	2336 ± 604	2398 ± 698	21	2647 ± 812	2856 ± 883
2004	32	2045 ± 488	1846 ± 432	30	2554 ± 732	2456 ± 633

Do badań pobierano całodobowe diety jako porcje talerzowe dań lub produkty analogiczne ze spożywanymi przez daną osobę i charakteryzujące jej sposób odżywiania. Całodobowa dieta obejmowała wszystkie spożywane dania i produkty włącznie z napojami w przeciągu całego dnia. Dania i produkty były umieszczane w plastikowych pojemnikach dopuszczonych do kontaktu z żywnością (uprzednio moczonych przez 24 godziny w 10% kwasie azotowym (V) i płukanych wodą dejonizowaną) i przetrzymywane w lodówce, a następnego dnia dostarczane do analizy. Wszystkie dania i produkty ważono, jeżeli było to możliwe ważono również składniki dań, usuwano części niejadalne (kości, ości) i całość diety homogenizowano używając narzędzi plastikowych lub tytanowych (ostrza homogenizera). Z uśrednionej całodobowej diety wykonywano naważki do tyglików kwarcowych i mineralizowano próbki na sucho w temp. 450°C. Popiół rozpuszczano w kwasie chlorowodorowym Suprapur o stężeniu 10% i oznaczano mangan i żelazo z roztworu wodnego metodą płomieniową atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS). Wartości odzysków żelaza i manganu sprawdzane metodą dodatku wzorców (do próbek diet przed mineralizacją) wynosiły: dla żelaza od 96% do 103% a dla manganu od 97% do 105%. Błąd metody oceniony jako RSD dla żelaza zawierał się w granicach od 2,2% do 5,3% a dla manganu od 2,8% do 6,6%.

Oszacowanie pobrania przeprowadzono posługując się programem FOOD opracowanym w Instytucie Żywności i Żywienia, opartym o krajową bazę danych dotyczących zawartości pierwiastków w produktach spożywczych [5]. Skład jakościowy diet pochodził od osób biorących udział w badaniach tzw. 24 godzinny zapis (dietary record) a skład ilościowy z ważenia dań i produktów. W przypadku trudności z ustaleniem składu ilościowego potraw posługiwano się tabelami składu i wartości odżywczej [7].

WYNIKI I DYSKUSJA

Parametry metodyki oznaczeń żelaza i manganu należy uznać za dobre zarówno pod względem odzysku jak i precyzji i dlatego otrzymane wyniki pobrania rzetelnie odzwierciedlają ilości tych pierwiastków dostarczane do organizmu z racjami pokarmowymi.

Pobranie żelaza z domowymi racjami pokarmowymi (Tab. II) w grupie kobiet zawierało się w granicach od 10,3 mg/dobę w roku 2004 do 15,6 mg/dobę w roku 1997 i tylko w tym roku pokryta została norma na bezpieczny poziom pobrania żelaza dla kobiet o umiarkowanej aktywności fizycznej, chociaż nie osiągnięty został poziom zalecany wynoszący 18 mg/osobę/dzień [20]. Należy to przypisać najwyższej masie diet spożywanych przez badaną grupę studentek w roku 1997, co znalazło również odbicie w najwyższym poziomie energii tych diet. Natomiast w pozostałych latach średnie wartości pobrania żelaza były niższe od

Tabela II. Pobranie manganu i żelaza z całodobowymi dietami kobiet (k) i mężczyzn (m) (średnia arytmetyczna $\pm$ SD, zakres)

Manganese and iron intake with daily diets of women and men (mean $\pm$ SD, range)

Rok	Płeć	Żelazo (mg/dzień)		Mangan (mg/dzień)	
		oznaczone	obliczone	oznaczone	obliczone
1996	k	12,1 $\pm$ 3,7 7,0 – 20,1	12,0 $\pm$ 6,1 6,9 – 30,5	4,2 $\pm$ 1,2 2,2 – 7,1	5,5 $\pm$ 1,5 3,1 – 7,2
	m	12,3 $\pm$ 3,6 5,9 – 18,2	12,2 $\pm$ 4,0 5,1 – 19,3	5,1 $\pm$ 1,4 2,5 – 8,4	5,9 $\pm$ 1,6 3,2 – 9,3
1997	k	15,6 $\pm$ 4,6 9,5 – 33,1	15,9 $\pm$ 6,0 8,4 – 38,4	5,6 $\pm$ 1,6 3,0 – 9,2	5,9 $\pm$ 1,8 3,5 – 9,6
	m	19,5 $\pm$ 6,3 12,8 – 40,5	20,1 $\pm$ 8,7 10,6 – 49,2	6,3 $\pm$ 1,8 3,4 – 9,5	6,6 $\pm$ 2,3 3,7 – 9,9
1998	k	12,2 $\pm$ 3,5 5,2 – 22,8	12,2 $\pm$ 4,3 4,9 – 26,5	4,8 $\pm$ 1,7 2,9 – 8,1	5,0 $\pm$ 1,7 3,0 – 9,3
	m	16,8 $\pm$ 4,3 10,1 – 28,1	20,7 $\pm$ 9,9 9,4 – 34,0	5,8 $\pm$ 1,5 3,1 – 8,4	6,0 $\pm$ 1,9 3,4 – 9,5
2004	k	10,3 $\pm$ 2,9 5,3 – 16,6	10,9 $\pm$ 3,0 7,2 – 18,5	4,5 $\pm$ 1,8 2,0 – 7,7	4,7 $\pm$ 2,0 1,9 – 8,0
	m	14,0 $\pm$ 4,0 9,8 – 29,2	15,1 $\pm$ 6,1 8,7 – 35,0	5,3 $\pm$ 1,6 3,4 – 7,8	5,5 $\pm$ 2,0 2,3 – 7,7
$\bar{x}$	k	12,3 $\pm$ 3,4	12,6 $\pm$ 4,5	4,6 $\pm$ 1,4	5,1 $\pm$ 1,6
	m	15,1 $\pm$ 4,4	16,2 $\pm$ 6,6	5,4 $\pm$ 1,5	5,8 $\pm$ 1,8

poziomu bezpiecznego i wynosiły od 73,6% do 87,1% zalecanej dobowej ilości wynoszącej 14 mg.

Należy również podkreślić, że w całym badanym okresie, ponad 60 badanych diet kobiet zawierało ilości żelaza niższe od poziomu uważanego za bezpieczny. Tendencje takie znajdują potwierdzenie w innych badaniach krajowych z których wynika, że poziom pobrania żelaza z dietami kobiet zawiera się najczęściej w granicach 60-75% ilości uważanej za bezpieczną [2, 8, 11, 16].

Wydaje się, że Polska nie jest krajem odosobnionym odnośnie do problemu niskiego spożycia żelaza w populacji kobiet bo problemy podobnej natury występują również w Niemczech, Norwegii, Danii, Francji, Szwecji i na Tajwanie [4, 6]. Natomiast w Szwecji, Holandii i Chinach pobranie żelaza było zbliżone do ilości zalecanych [9] lub nawet je przewyższało [1, 4].

Przeciętne spożycie żelaza w grupie mężczyzn nie budziło zaniepokojenia ponieważ poziom pobrania był wyższy od uważanego za bezpieczny, a na ogół był zbliżony do normy zalecanej wynoszącej (15 mg/osobę/dzień) [20] lub nawet ją przewyższał. Podobne wyniki prezentowane były w innych pracach zarówno krajowych jak i zagranicznych [2, 6, 10, 11, 13, 16, 18, 19]. Szczególnie w pracy *Van Cauwenbergh i in.* [18] zawarto bardzo obszerny przegląd 34 prac z ponad 20 krajów dotyczący tego zagadnienia zarówno w całych populacjach oraz w grupach kobiet i mężczyzn.

Stosunkowo łatwiejsza jest interpretacja wyników pobrania manganu z całodobowymi dietami, ponieważ przeciętne poziomy pobrania są stosunkowo mało zróżnicowane i zawierają się w granicach od 4,2 mg do 4,8 mg w grupie kobiet i od 5,3 mg do 6,3 mg/osobę/dzień w grupie mężczyzn (Tab. II).

Chociaż w Polsce nie ma formalnie ustalonej wartości zalecanego pobrania uważa się, że tzw. odpowiednie i bezpieczne pobranie (ESAI) dla manganu wynosi 2,5-5 mg/osobę/dzień, a niekorzystny bilans tego pierwiastka zaczyna się pojawiać dopiero w chwili kiedy dobowe pobranie osiąga poziom poniżej 0,7 mg/osobę/dzień [14]. Europejskie zalecenia żywieniowe [9] również nie są ściśle, określając właściwe pobranie w zakresie od 1 do 15 mg/osobę/dzień. Wartości te oparto na braku symptomów niedoboru tego pierwiastka u osób normalnie odżywiających się (free living subjects).

Otrzymane wyniki sugerują, że badane racje pokarmowe zawierały wystarczające ilości manganu. Również ryzyko przekroczenia górnego poziomu bezpiecznego jest mało prawdopodobne.

Wartości pobrania żelaza uzyskane oboma zastosowanymi technikami nie różniły się więcej niż o 8%. Wyniki oszacowań są średnio ok. 2,4% do 7,3% zawyżone w stosunku do wyników otrzymanych analitycznie, a tylko w 1998 w grupie mężczyzn różnica między metodą analityczną i obliczeniową była statystycznie istotna przy $\alpha = 0,05$. Większe różnice między wartościami średnich występują między wynikami oszacowań i analiz w przypadku manganu jednak wartości średnie w całym badanym okresie nie różnią się istotnie przy $\alpha = 0,05$.

WNIOSKI

1. Dienne pobranie żelaza z badanymi racjami pokarmowymi było wystarczające dla mężczyzn ale w większości przypadków nie pokrywało poziomu bezpiecznego zalecanego dla kobiet co wymaga korekty sposobu odżywiania.

2. Badane racje pokarmowe zawierały odpowiednie ilości manganu.
3. Obliczeniowa i analityczna metoda oceny pobrania żelaza i manganu z całodobowymi dietami osób dorosłych dają wyniki zbliżone i mogą być stosowane zamiennie.

Z. Marzec, A. Marzec, S. Zaręba

DAILY FOOD RATIONS AS A SOURCE OF IRON AND MANGANESE FOR ADULTS

SUMMARY

The aim of the paper was to evaluate the iron and manganese intake with daily diets of adults and to verify the compatibility of the results obtained both by the calculation and chemical analysis. The diets were collected using the duplicate portion method in 1996, 1997, 1998 and 2004 (187 diets). The iron and manganese intake was assessed by the atomic absorption spectrometry method and estimated by calculations on the basis of the quantitative and qualitative composition of diets based on the national food composition tables. The average iron intake in women ranged from 10.3 to 15.6 mg/person/day and in men from 12.3 to 19.6 mg/person/day. The daily manganese intake was 4.2 mg-5.6 mg and 5.1-6.3 mg, respectively. The studies revealed that the iron intake in women's diets should be increased while the level of manganese was found to be sufficient. Moreover, the findings demonstrated good compatibility of the results obtained by calculations and chemical analysis.

PIŚMIENNICTWO

1. *Chen F, Cole P, Wen L, Mi Z, Trapido E.J.*: Estimates of trace element intakes in chinese farmers. *J. Nutr.* 1994, 124, 196-201.
2. *Czapska D., Karczewski J., Ostrowska L.*: Zawartość wybranych pierwiastków w racjach pokarmowych studentów Akademii Medycznej w Białymstoku ocenianych w latach 1997-2000. Konferencja Naukowa „Uwarunkowania środowiskowe zdrowia dzieci”, Legnica 2001, 82-84.
3. *Graczyk A., Konarski J., Radomska R.*: Żelazo jego rola i funkcja w organizmie. *Mag. Med.* 1993, 11, 49-51.
4. *Jorhem L., Becker W., Slorach S.*: Intake of 17 elements by Swedish women, determined by 24-h duplicate portion study. *J. Food Compos. Anal.* 1998, 11, 32-46.
5. *Kunachowicz H., Nadolna J., Przygoda B., Iwanow K.*: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. Wydawnictwo IŻŻ. Warszawa 1998.
6. *Larsson Ch.L., Johansson G.K.*: Dietary intake and nutritional status of young vegans and omnivores in Sweden. *Am. J. Clin. Nutr.* 2002, 76, 100-106.
7. *Nadolna J., Kunachowicz H., Iwanow K.*: Potrawy skład i wartość odżywcza. IŻŻ. Warszawa 1994.
8. *Narojek L.*: Charakterystyka sposobu żywienia kobiet z rodzin warszawskich w latach 90. *Żyw. Czł. Metab.* 1998, 25, 246-260.
9. Nutrition Working Group of International Life Sciences Institute Europe. Recommended Daily Amounts of vitamins and minerals in Europe. *Nutrition Abstracts and Reviews (Series A)*. 1990, 60, 827-842.
10. *Przysiężna E., Klisz P., Orkusz A.*: Oszacowanie zawartości składników mineralnych w racjach pokarmowych młodzieży szkolnej. *Żywność* 2002, 1, 132-140.
11. *Przysławski J., Schlegel-Zawadzka M.*: Ocena poziomu spożycia energii oraz wybranych składników mineralnych występujących w racjach pokarmowych ludzi zdrowych oraz z zadeklarowaną depresją. *Żyw. Czł. Metab.* 2001, 28 suppl., 424-429.

12. Roth A.J., Garrick M.D.: Iron interactions and other biological reactions mediating the physiological and toxic actions of manganese. *Biochem. Pharmacology*. 2003, 66, 1-13.
13. Skibiniewska K. A.: Estimation of iron copper, zinc and manganese intake from duplicate diets provided by hospital in Poland, 1993-96. *Food Addit. Contam.* 2002, 19, 969-973.
14. Stobbaerts R., Robberecht H., Deelstra H.: Daily dietary intake of manganese by several population groups in Belgium. Preliminary reports. *J. Trace Elements Med. Biol.* 1995, 9, 44-48.
15. Stryer L.: *Biochemia*. PWN. Warszawa 1999.
16. Szajkowski Z.: Analysis of Fe content in daily food rations in principal socioeconomic groups of population on the basis of questionnaire and analytical studies. *Nahrung*. 1999, 43, 265-269.
17. Świtoniak T.: Sposób żywienia studentów w warunkach gospodarki rynkowej. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1999, 32, 55-56.
18. Van Couwenbergh R., Hendrix P., Robberecht H., Deelstra H.: Daily dietary iron intake in Belgium using duplicate portion sampling. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A*. 1997, 205, 401-406.
19. Ysart G., Miller P., Crews H., Robb P., Baxter M., De L'Argy Ch., Lofthouse S., Sargent Ch., Harrison N.: Dietary exposure estimates of 30 elements from the UK Total Diet Study. *Food Addit. Contam.* 1999, 16, 391-403.
20. Ziemiański Ś., Bulhak-Jachymczyk B., Budzyńska-Topolowska J., Panczenko-Kresowska B., Wartanowicz M.: Normy żywienia dla ludności w Polsce (energia, białko, tłuszcz, witaminy i składniki mineralne). *Nowa Medycyna* 1998, 5, 1-27

MARIUSZ BOGUNIA, JERZY KWAPULIŃSKI, EDYTA BOGUNIA, HALINA WINIARSKA,
JÓZEF FRYDRYCH*, PIOTR SŁOTA*, AGATA ZBROJEWSKA, BOŻENA AHNERT

WYSTĘPOWANIE ŻELAZA I MANGANU W KRWI 10-LETNICH DZIECI
ZAMIESZKUJĄCYCH TERENY W ZASIĘGU ODDZIAŁYWANIA
ZAKŁADU PRZETWÓRSTWA RUD METALI KOLOROWYCH

THE PRESENCE OF IRON AND MANGANESE IN 10 YEARS-OLD CHILDREN'S
BLOOD, LIVING IN THE AREA OF IMPACT OF NON-FERROUS METAL
ORE PROCESSING PLANT

Katedra i Zakład Toksykologii
Wydział Farmaceutyczny
Śląska Akademia Medyczna w Katowicach
41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4
Kierownik: prof. dr hab. J. Kwapuliński

Katedra i Zakład Podstawowych Nauk Biomedycznych
Centrum Medyczne Eco-Prof-Med
Miasteczko Śląskie ul. Cynkowa 1

W pracy przedstawiono obszarową zmienność występowania żelaza i manganu w krwi 10-letnich dzieci, dziewczynek i chłopców mieszkających w zasięgu oddziaływania zakładu przetwórstwa rud metali kolorowych.

WSTĘP

Zanieczyszczenie środowiskowe na obszarze Górnego Śląska należy do największych w kraju. Jest to wynik dalekosięgającej emisji pyłów przemysłowych. Miasteczko Śląskie i Tarnowskie Góry, w wyniku kilkusetletniej eksploatacji złóż rud ołowiu, są obszarami o wyjątkowo dużym stężeniu metali ciężkich [7].

Zaburzenia stanu zdrowia wynikające z narażenia na czynniki środowiskowe mogą mieć bardzo różnorodny charakter. Szczególnie wrażliwe na działanie szkodliwych czynników środowiskowych są dzieci, kobiety ciężarne, osoby w podeszłym wieku [6].

Szereg metali występuje w organizmach żywych i spełnia różnorodne funkcje fizjologiczne. Jednak wprowadzenie ich do atmosfery, zwłaszcza w dużych ilościach, może wywierać negatywny wpływ na stan zdrowia ludzi. Szczególnego znaczenia nabiera ten problem w wieku rozwojowym, kiedy następuje najbardziej dynamiczny rozwój organizmu dziecka [4]. Oznaczenie stężeń metali ciężkich w surowicy krwi jest dobrym wskaźnikiem stopnia degradacji środowiska tymi pierwiastkami [1, 5, 8].

Celem badań była ocena zawartości żelaza i manganu w osoczu krwi 10 letnich chłopców i dziewcząt zamieszkałych na terenie Miasteczka Śląskiego i Tarnowskich Gór.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań była krew pobierana od dzieci ($n=1077$; grupa dziewcząt $n=510$; grupa chłopców $n=567$) uczęszczających do 17 szkół podstawowych w rejonie Tarnowskich Gór i Miasteczka Śląskiego. Pobierano krew żylną do probówek systemu zamkniętego typ. Becton Dickinson Vacutainer Systems (Vacutainer) 7 cm³, Sodium heparin.

Zawartość żelaza i manganu w krwi oznaczono metodą Atomowej Absorpcyjnej Spektrofotometrii za pomocą aparatu Pye Unicam SP-9, SP9 Computer, SP4-01 i automatyczny zmieniacz próbek. Krzywa wzorcowa oparta na wzorcach wodnych firmy „Merck” o stężeniach wzorców żelaza: 100 µg/dl i 200 µg/dl oraz manganu 3,0 µg/dm³ i 6,0 µg/dm³ była wykonywana każdorazowo na początku i na końcu każdej serii oznaczeń.

WYNIKI

Częstość występowania żelaza i manganu w krwi badanych dzieci spełnia rozkład normalny Gaussa. Przeciętna zawartość żelaza oraz manganu w populacji badanych chłopców i dziewcząt była podobna i nie wykazywała statystycznie istotnych różnic. Dla obu badanych grup współczynniki zmienności były podobne (Tab. I.).

Najniższe stężenia żelaza i manganu w krwi badanych określone zawartością odpowiadającą 10 percentylowi wynosiły w grupie dziewcząt 374,85 µg/g i 1,87 µg/g, a w grupie badanych chłopców 376,10 µg/g i 1,70 µg/g. Incydentalne najwyższe stężenia żelaza i manganu odpowiadające 95 percentylowi wynosiły w grupie dziewcząt 479,20 µg/g oraz 5,20 µg/g, a w grupie chłopców 480,00 µg/g oraz 4,90 µg/g (Tab. I.).

Zawartość manganu w krwi badanych dzieci była zróżnicowana ze względu na miejsce zamieszkania. Najniższe wartości stężenia manganu w krwi dziewcząt wyrażone średnią arytmetyczną stwierdzono w szkołach nr 10, 13, 14, 15 – rzędu 2,00 µg/g, natomiast w grupie chłopców w szkołach nr 2, 13, 3, 14 – rzędu 2,05 µg/g.

Szkoły te mieszczą się po stronie przeciwzawietrznej Huty Cynku w odległości od 9 do 14 km. Najwyższe stężenie manganu zaobserwowano u dzieci w szkołach nr 9, 15, 17 – rzędu 4,30 µg/g w grupie dziewczynek, natomiast u chłopców w szkołach nr 9, 15, 17, 8 – rzędu 4,6 µg/g. Szkoły te znajdują się w bliskim lub bezpośrednim sąsiedztwie Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”.

Najwyższe stężenie żelaza zanotowano u dzieci w szkołach nr 5 i 18 zarówno w grupie dziewcząt jak i chłopców. Szkoły te położone są po zawietrznej stronie Huty w odległości 3,7 km, gdzie obserwuje się największy opad całkowity manganu i żelaza.

Kolejnym rozpatrywanym zagadnieniem było określenie parametrów decydujących o zawartości żelaza i manganu w krwi badanych dzieci. Okazało się, że na zawartości żelaza i manganu we krwi chłopców wprost proporcjonalnie korelowały z zawartością Pb (0,48), Ca (0,31) i Cu (0,32). Natomiast w grupie badanych dziewczynek te zależności były nieistotne lub miały charakter odwrotnie proporcjonalny. Wśród tych zaobserwowanych zależności zwrócić należy uwagę na rolę żelaza, cynku i wapnia. Ujemny współczynnik korelacji z tymi pierwiastkami wahał się od -0,31 do -0,45. Natomiast współwystępowanie żelaza w krwi badanych dzieci korelowało w bardzo wysokim stopniu z zawartością miedzi. Współczynnik korelacji dotyczył dziewcząt i chłopców, wynosił 0,97.

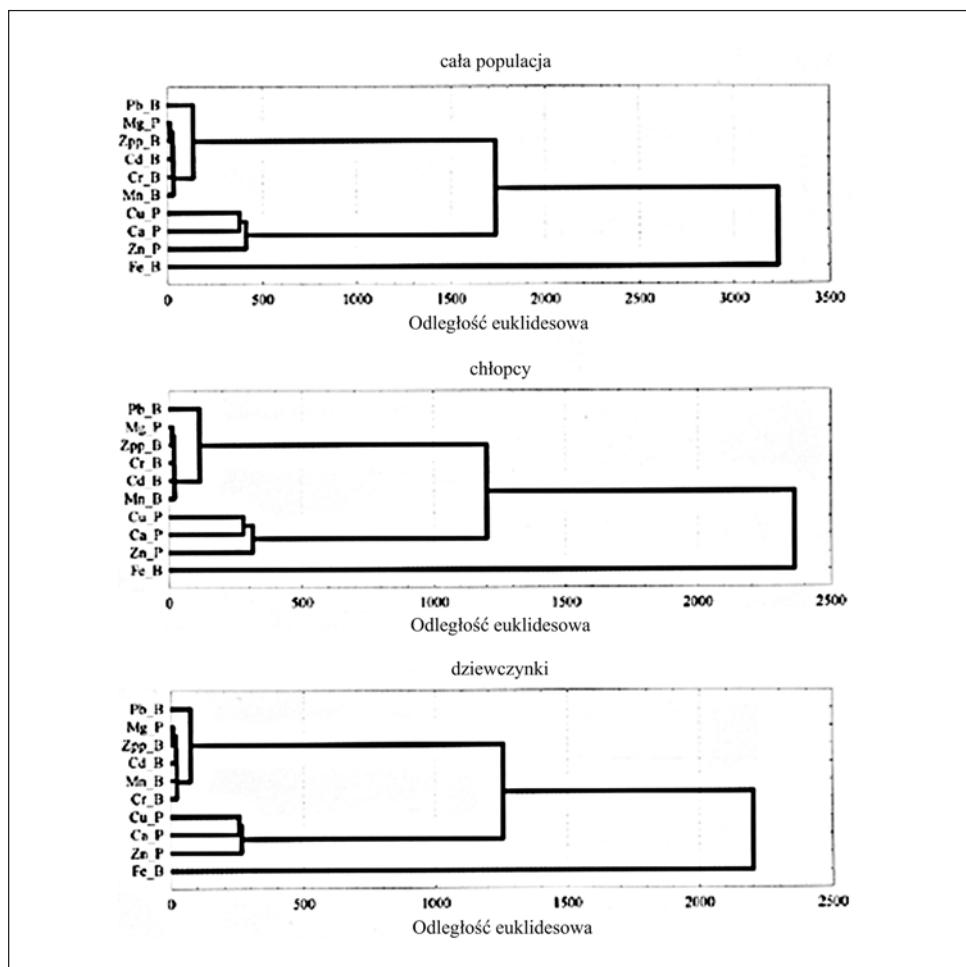
Odmienne korelacje stwierdzono przy analizie zawartości żelaza i Mg, Ca oraz Mn.

Tabela I. Charakterystyka statystyczna zawartości żelaza i manganu w krwi dzieci zamieszkujących Tarnowskie Góry i Miasteczko Śląskie[μg/g]
 Statistical character of occurrence of irons and manganese in blood of children living in Tarnowskie Góry and Miasteczko Śląskie[μg/g]

Metal	Średnia		Odchylenie standardowe	Zakres stężeń	Percentyle				Współczynniki			Najbardziej prawdopodobny statystycznie zakres stężeń
	arytmetyczna	geometryczna			10	50	90	95	skośności	kurtozy	zmienności (%)	
Cała populacja n=1077												
Fe	418,52	417,17	34,36	355,40 - 582,70	375,00	414,40	465,20	479,20	0,93	2,69	8	412,80 - 424,24
Mn	3,02	2,80	1,19	0,28 - 9,65	1,70	2,76	4,50	5,10	1,08	2,54	42	2,91 - 3,14
Chłopcy n=567												
Fe	420,85	419,30	37,16	355,40 - 582,70	376,10	420,70	467,70	480,00	1,06	3,23	9	412,63 - 429,07
Mn	3,02	2,81	1,17	0,80 - 8,00	1,70	2,80	4,60	4,90	0,85	1,08	39	2,86 - 3,18
Dziewczynki n=510												
Fe	415,38	414,32	30,19	359,40 - 493,50	374,85	410,20	458,40	479,20	0,45	-0,01	7	407,58 - 423,18
Mn	3,02	2,80	1,21	0,28 - 9,65	1,87	2,70	4,40	5,20	1,29	3,84	40	2,86 - 3,19

Zawartość wapnia w krwi chłopców koreluje z zawartością żelaza w krwi 10 letnich dzieci, natomiast stężenie żelaza zmieniało się podobnie jak zawartości manganu. Podkreślić należy, że zawartości żelaza w krwi dziewczynek zmieniały się wprost proporcjonalnie do zawartości manganu.

Na rycinie 1 przedstawiono podobieństwo występowania metali w krwi dzieci zamieszkujących Tarnowskie Góry i Miasteczko Śląskie. Charakterystycznym jest, że zarówno w grupie dziewcząt jak i chłopców utworzyły się trzy grupy podobieństwa zawartości pierwiastków. I tak pierwszą grupę stanowią Cu, Ca i Zn. W skład grupy drugiej wchodzi Cd, Mn i Mg. W trzeciej grupie determinującym pierwiastkiem jest zawsze ołów.



Ryc. 1. Podobieństwo występowania pierwiastków we krwi dzieci zamieszkujących Tarnowskie Góry i Miasteczko Śląskie.

The likeness occurrence of elements in blood of children living in Tarnowskie Góry and Miasteczko Śląskie.

Największym zróżnicowaniem wobec badanych pierwiastków w krwi chłopców i dziewczynek charakteryzowało się żelazo (Ryc. 1). Powyższe spostrzeżenie dotyczące żelaza opisuje duża wartość odległości euklidesowej. Fakt ten znajduje swoje odzwierciedlenie w pojawieniu się jednej wprost proporcjonalnej ich korelacji z zawartością żelaza w krwi dziewcząt oraz jednej odwrotnie proporcjonalnej korelacji Fe w krwi chłopców. Obie populacje zamieszkują w sąsiedztwie szkoły nr 17 znajdującej się w bezpośrednim sąsiedztwie Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”.

DYSKUSJA

Interakcje zachodzące we krwi między żelazem i manganem są uzależnione od ich biodostępności jak i sposobu rozprzestrzeniania się w organizmie [2, 3]. Dlatego bardzo ważnym zadaniem jest wyznaczenie fizjologicznego poziomu tych pierwiastków w krwi dzieci, co jest możliwe tylko w oparciu o badanie populacji poddanej oddziaływaniu emisji środowiskowej żelaza i manganu. Grupę kontrolną stanowią 10 letnie dzieci zamieszkujące w dużych odległościach (od 10 do 15 km) od zakładu przetwórstwa metali rud kolorowych. Te fizjologiczne, tłowe wartości, reprezentujące zawartości odpowiadające 10 percentylovi, uzyskane dla manganu w grupie dziewcząt mieszczą się w granicach od 1,60 $\mu\text{g/g}$ do 2,00 $\mu\text{g/g}$. W grupie chłopców wartości te wynoszą od 1,60 $\mu\text{g/g}$ do 4,20 $\mu\text{g/g}$. To rozróżnienie płci w przypadku narażenia środowiskowego jest ważne, gdyż o wyższym poziomie występowania manganu w krwi chłopców decydować może ich większa ruchliwość, charakter zabaw jak i wyższe wskaźniki wentylacji oraz pojemności życiowej płuc.

W przypadku żelaza zawartość odpowiadająca 10 percentylovi, która jest interpretowana jako najmniejsze stężenie metalu (wartość tłowa), będącego wypadkową jego metabolizmu, jak również czynników środowiskowych, jest podobna w grupie dziewczynek i chłopców i mieści się w granicach od 365,00 $\mu\text{g/g}$ do 400,00 $\mu\text{g/g}$. Ten niewielki zakres stężeń w warunkach emisji środowiskowej podkreślają podobne współczynniki zmienności występowania żelaza rzędu od 6% do 10% w grupie chłopców i od 5% do 9% w grupie badanych dziewczynek.

Bardzo podobny kierunek zmian zawartości żelaza i manganu względem siebie oraz pozostałych pierwiastków (Cr, Cd, Cu, Ca, Zn) potwierdzają dendrogramy przedstawiające podobieństwo ich występowanie we krwi 10 letnich dzieci zamieszkujących Tarnowskie Góry i Miasteczko Śląskie.

Podkreślić należy, że podobne wartości odległości euklidesowych charakteryzujących zmienność występowania żelaza we krwi dziewcząt i chłopców rzędu 2200-2400 korespondują z niewiele różniącymi się współczynnikami zmienności zawartości żelaza w obu badanych grupach dzieci. Z kolei wyraźnie zaznacza się inna rola manganu we krwi w porównaniu z żelazem, stąd wartość współczynnika zmienności w grupie dziewczynek zawarta jest w granicach od 11% do 86%, a w grupie chłopców od 13% do 45%. To spostrzeżenie znajduje swój wyraz w kształcie dendrogramu, który charakteryzuje pierwszą grupę wyróżnionych pierwiastków (Cu, Ca i Zn). Co więcej, ustalone współczynniki korelacji oraz duże podobieństwa stężeń, które charakteryzuje mała wartość odległości euklidesowych, można tłumaczyć wspólnym pochodzeniem we krwi Cd, Cr, Mn, jako głównych pierwiastków permanentnie emitowanych do atmosfery przez Hutę Cynku „Miasteczko Śląskie” [7].

WNIOSKI

1. Zawartość żelaza i manganu w krwi 10 letnich dzieci nie różni się ze względu na płeć, zmienia się w sposób obszarowy w zależności od imisji tych pierwiastków w miejscu zamieszkania względem Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”.

2. Statystyczne zawartości żelaza i manganu w krwi badanych dzieci mogą być układem odniesienia w prospektywnych badaniach na tym obszarze.

M. Bogunia, J. Kwapuliński, E. Bogunia, H. Winiarska, J. Frydrych, P. Słota,
A. Zbrojewska, B. Ahnert

THE PRESENCE OF IRON AND MANGANESE IN 10 YEARS-OLD CHILDREN'S BLOOD,
LIVING IN THE AREA OF IMPACT OF NON-FERROUS METAL
ORE PROCESSING PLANT

SUMMARY

Relationship between of iron and manganese was investigated in blood of 10 years-old children living in Tarnowskie Góry and Miasteczko Śląskie. The contents of Fe and Mn in blood of the children changed according to the area in relation to their fallout. The average of Fe and Mn contents described by arithmetic and geometric mean in blood of girls and boys were similar and the statistical differences were not essential. The change of Fe and Mn were placed in the range: at $412.63 \mu\text{g/g}$ to $429.07 \mu\text{g/g}$ and $2.86 \mu\text{g/g}$ to $3.18 \mu\text{g/g}$ in group of boys, whilst in group of girls, respectively, from $407.58 \mu\text{g/g}$ to $423.18 \mu\text{g/g}$ and from $2.86 \mu\text{g/g}$ to $3.19 \mu\text{g/g}$. The sex of children does not influence on content of Fe and Mn, in opposite to the place of living in relation to Plant Smelter Zinc „Miasteczko Śląskie”.

PIŚMIENNICTWO

1. *Gonzales M. Banderas J.A., Raya C., Baez A., Belmont R.*: Quantification of lead, cadmium and chromium by sialochemistr. *Salud Publica. Mex.* 1997, 39, 179-186.
2. *Kwapuliński J., Brodziak B., Bogunia M.*: Relative changes of elements in the human osseous tissue. *Bulletine of environmental contamination & Toxicology* 2003, 70, 6, 1089-1096.
3. *Nogaj E., Brodziak B., Fischer A., Kwapuliński J., Bogunia M., Toborek J., Gajda Z., Nogaj P., Olejczyk M.*: Występowanie cynku w złogach naczyń tętniczych, w głowach kości udowej oraz różnych rodzajach zębów. *Zeszyty Naukowe Komitetu „Człowiek i Środowisko” PAN – Cynk w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne.* 2002, T.33, 497-503.
4. *Pietraszkiewicz T., Rutkowski Z., Franczak T., Hasiec B., Podstawka J.*: Ocena zdrowia dzieci ze środowiska wrocławskiego i lubelskiego jako monitoring ekologiczny. *Ped. Pol.* 1993, 9, 10-15.
5. *Rudkowski Z.*: Rola metali ksenobiotycznych i fizjologicznych w odczynach odpornościowych. *Ped. Pol. Supl.*, 1999, 11, 39-44.
6. *Szeszenia-Dąbrowska N.*: Skutki zdrowotne zanieczyszczenia środowiska. *Poradnik Medyczny. PIOŚ, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa* 1994.
7. *Zanieczyszczenie atmosfery w województwie katowickim w latach 1995-1993.*: WSSE., Katowice 1996.
8. *Zborowska W., Wierciński J.*: Oznaczenie ołowiu, kadmu, miedzi i cynku we włosach dzieci Lublina jako próba oceny zanieczyszczenia środowiska, *Roczn. PZH.* 1996, 47, 217-222.

AGNIESZKA MARZEC, ZBIGNIEW MARZEC, STANISŁAW ZARĘBA

ŻELAZO I MANGAN W PRODUKTACH SPOŻYWCZYCH PRZEZNACZONYCH DO ŻYWIENIA NIEMOWLĄT I DZIECI

IRON AND MANGANESE IN FOOD PRODUCTS FOR INFANTS AND CHILDREN

Katedra i Zakład Bromatologii
Akademia Medyczna
20-081 Lublin, ul. Staszica 4
Kierownik: prof. dr hab. S. Zaręba

W wybranych sokach owocowych, warzywnych, warzywno-owocowych, zupach i daniach obiadowych warzywno-mięsnych oznaczano zawartość żelaza i manganu metodą płomieniową absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA)

WSTĘP

Produkty spożywcze dla niemowląt i małych dzieci należą do środków spożywczych specjalnego żywieniowego przeznaczenia, a w stosunku do nich stosuje się szczególnie ostre wymagania i kontrolę, zwłaszcza jakości zdrowotnej. Wysoka jakość tych produktów może upoważniać do zalecania ich w żywieniu niemowląt, bowiem w tej szczególnie chronionej grupie wiekowej dzieci nie mogą znaleźć zastosowania te przetwory, które nie spełniają określonych wymagań i nie mają odpowiedniego atestu [3, 7, 9, 11].

Celem pracy było zbadanie zawartości żelaza i manganu w wybranych przetworach owocowych, warzywnych, owocowo-warzywnych i warzywno-mięsnych przeznaczonych dla niemowląt w celu ustalenia stopnia pokrycia zapotrzebowania na oba pierwiastki w świetle zaleceń żywieniowych [6].

MATERIAŁ I METODY

Materiał badany stanowiły soki owocowe, warzywne i owocowo-warzywne, zupy oraz dania obiadowe warzywno-mięsne zakupione w handlu detalicznym na terenie Lublina w roku 2003 w okresie ich przydatności do spożycia. Przebadano 7 gatunków soków, 7 gatunków zup oraz 8 gatunków dań obiadowych pochodzących od 4 producentów krajowych i zagranicznych.

Badano po 10 próbek z każdego rodzaju produktu w dwóch równoległych powtórzeniach. Odważano po 25 g badanego materiału i mineralizowano metodą „na sucho” w piecu muflowym w temp. 450°C. Proces mineralizacji przyspieszano za pomocą 30% HNO₃. Popioły rozpuszczano w mieszaninie 10% HCl i 15% HNO₃ (5:1) i przenoszono ilościowo do kolb miarowych poj. 50 cm³ (kwasy o czystości Suprapur firmy Merck). Oznaczanie zawartości pierwiastków przeprowadzono bezpośrednio z fazy wodnej używając spektrometru absorpcji atomowej Thermo Elemental Solaar M5.

Dokładność oznaczania żelaza i manganu sprawdzono wykonując badania odzysków w próbkach przetworów owocowych, warzywnych i warzywno-mięsnych (Fe – 98,6%, Mn – 97,3%).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartości żelaza w sokach owocowych i warzywnych (Tab. I) wahały się średnio od 1,33 mg/kg (sok wieloowocowy) do 5,45 mg/kg (sok z czerwonych winogron i jablek) i były niższe [1, 8] lub porównywalne [10] do danych z piśmiennictwa.

Zupy (Tab. II) zawierały średnio od 2,10 mg Fe/kg (rosół z kurczaka z ryżem) do 3,44 mg Fe/kg (krupniczek z cielęciną) i wartości te były niższe od danych literaturowych [2, 8, 10]. W daniach obiadowych (Tab. III) oznaczono żelazo średnio od 2,02 mg/kg (warzywa z kurczakiem i owocami) do 4,44 mg/kg (potrawka z cielęciną i płatkami owsianymi), które to wartości były niższe od danych z piśmiennictwa [2, 8, 10]. Generalnie, najniższe zawartości żelaza zanotowano w zupach i sokach owocowych i warzywnych, wyższe w daniach obiadowych.

Zalecane dzienne spożycie żelaza dla niemowląt w Polsce wynosi 15 mg/osobę i uwzględnia małą przyswajalność żelaza pobieranego doustnie (10-15%) [6]. Jeżeli założymy, że 12-miesięczne dziecko ważące 10 kg i mogące zjadać wszystkie badane produkty spożywa dziennie przeciętnie 1 opakowanie soku owocowego, warzywnego lub owocowo-warzywnego (~ 200 g), 1 opakowanie zupy (~ 170 g) i 1 opakowanie dania obiadowego warzywno-mięsnego (~ 185 g), to uwzględniając średnie zawartości żelaza w tych produktach może-

Tabela I. Zawartość żelaza i manganu w sokach owocowych, warzywnych i owocowo-warzywnych (mg/kg), zakres, średnia zawartość ($\bar{x}$) i odchylenie standardowe (SD)
Iron and manganese content in fruit, vegetable and fruit-vegetable juices (mg/kg), range, average content ($\bar{x}$) and standard deviation (SD)

Lp.	Nazwa produktu	Żelazo	Mangan
1	Sok jabłkowo-jagodowy	3,36 – 4,20 3,75 ± 0,40	3,62 – 4,42 4,05 ± 0,33
2	Sok jabłkowo-marchwiowo-bananowy	1,80 – 2,52 2,14 ± 0,30	1,09 – 1,30 1,22 ± 0,08
3	Sok jabłkowo-morelowy	3,36 – 4,20 3,77 ± 0,31	0,37 – 0,46 0,43 ± 0,04
4	Sok marchwiowy	1,16 – 1,60 1,42 ± 0,16	0,18 – 0,27 0,22 ± 0,03
5	Sok marchwiowo-jabłkowy z marakują	2,00 – 2,48 2,21 ± 0,18	1,26 – 1,56 1,38 ± 0,13
6	Sok wieloowocowy	1,00 – 1,72 1,33 ± 0,31	0,98 – 1,08 1,03 ± 0,04
7	Sok z czerwonych winogron i jablek	5,04 – 5,78 5,45 ± 0,33	0,40 – 0,52 0,47 ± 0,05
Średnia ogólna		1,00 – 5,78 $\bar{x} = 2,87$	0,18 – 4,42 $\bar{x} = 1,26$

my obliczyć dzienne spożycie Fe w wysokości 0,57 mg z sokami owocowo-warzywnymi, 0,48 mg z zupami oraz 0,63 mg z daniami obiadowymi, co stanowi razem 1,68 mg Fe, a więc wynosi tylko 11,2% dziennego zapotrzebowania. Jest to wysoce niezadowalająca ilość, grożąca niedoborem tego pierwiastka w organizmie. Spożycie mleka przez niemowlę w tym okresie życia wynosi ok. 600 g dziennie. Uwzględniając poziom żelaza w tym produkcie (0,1 mg/kg) [4] można stwierdzić, że spożyte mleko nie uzupełni niedoborów tego pierwiastka w organizmie dziecka.

Zawartości manganu w sokach (Tab. I) wahały się średnio od 0,22 mg/kg (sok marchwiowy) do 4,05 mg/kg (sok jabłkowo-jagodowy) i były porównywalne z danymi literaturowymi [1, 10]. W zupach (Tab. II) stwierdzono żelazo średnio od 0,33 mg/kg (rosół z indyka z kaszą kukurydzianą) do 0,98 mg/kg (zupa jarzynowa z indykiem), które to wyniki były zgodne z danymi literaturowymi [2, 10]. Dania obiadowe (Tab. III) zawierały średnio od 0,42 mg Fe/kg (warzywa z królikiem) do 2,17 mg Fe/kg (potrawka z cielęciną i płatkami owsianymi), podobnie do danych literaturowych [2, 10]. Generalnie, najniższe zawartości manganu zanotowano w zupach i daniach obiadowych, wyższe w sokach owocowych, warzywnych i owocowo-warzywnych.

W Polsce nie ma ustalonego dziennego pobrania manganu dla niemowląt, ale opierając się na zaleceniach obowiązujących w USA można obliczyć, czy po spożyciu badanych produktów przez dzieci istnieje niebezpieczeństwo wystąpienia niedoboru tego pierwiastka w ich organizmach. Wg RDA [5] zalecane dzienne zapotrzebowanie na mangan dla nie-

Tabela II. Zawartość żelaza i manganu w zupach (mg/kg), zakres, średnia zawartość ($\bar{x}$) i odchylenie standardowe (SD)
Iron and manganese content in soups (mg/kg), range, average content ($\bar{x}$) and standard deviation (SD)

Lp.	Nazwa produktu	Żelazo	Mangan
1	Krupniczek z cielęciną	3,02 – 3,96 3,44 ± 0,38	0,58 – 0,70 0,64 ± 0,05
2	Rosół z indyka z kaszą kukurydzianą	1,94 – 2,56 2,25 ± 0,23	0,30 – 0,38 0,33 ± 0,03
3	Rosół z kurczaka z ryżem	1,80 – 2,36 2,10 ± 0,23	0,42 – 0,54 0,48 ± 0,05
4	Zupa jarzynowa z królikiem	2,56 – 3,16 2,83 ± 0,24	0,62 – 0,75 0,69 ± 0,05
5	Zupa jarzynowa z indykiem	3,12 – 3,68 3,36 ± 0,21	0,80 – 1,18 0,98 ± 0,16
6	Zupa ogórkowa	2,68 – 3,12 2,94 ± 0,17	0,66 – 0,81 0,74 ± 0,06
7	Zupa pomidorowa z indykiem i ryżem	2,76 – 3,08 2,92 ± 0,15	0,69 – 0,86 0,78 ± 0,06
Średnia ogólna		1,80 – 3,96 $\bar{x} = 2,83$	0,30 – 1,18 $\bar{x} = 0,66$

Tabela III. Zawartość żelaza i manganu w daniach obiadowych warzywno-mięsnych (mg/kg), zakres, średnia zawartość ($\bar{x}$) i odchylenie standardowe (SD)
 Iron and manganese contents in dinner vegetable-meat meals (mg/kg), range, average content ($\bar{x}$) and standard deviation (SD)

Lp.	Nazwa produktu	Żelazo	Mangan
1	Delikatny schab w warzywach z kluseczkami	3,44 – 3,96 3,68 ± 0,21	0,76 – 0,92 0,83 ± 0,07
2	Jagnięcina w warzywach	3,36 – 3,80 3,59 ± 0,17	0,69 – 0,86 0,76 ± 0,07
3	Potrawka z cielęciną i płatkami owsianymi	4,16 – 4,68 4,44 ± 0,23	1,96 – 2,40 2,17 ± 0,19
4	Potrawka z indykiem i kaszą	3,36 – 4,20 3,77 ± 0,37	0,85 – 0,99 0,91 ± 0,05
5	Warzywa z cielęciną i brokułami	3,42 – 4,16 3,80 ± 0,30	0,93 – 1,16 1,04 ± 0,09
6	Warzywa z królikiem	2,42 – 2,88 2,70 ± 0,17	0,35 – 0,48 0,42 ± 0,05
7	Warzywa z kurczakiem i owocami	1,80 – 2,16 2,02 ± 0,15	0,59 – 0,70 0,64 ± 0,04
8	Warzywa z szynką	3,08 – 3,68 3,37 ± 0,25	0,90 – 1,06 0,98 ± 0,06
Średnia ogólna		1,80 – 4,68 $\bar{x} = 3,42$	0,35 – 2,40 $\bar{x} = 0,97$

mowląt do 1 roku życia wynosi 0,6-1,0 mg. Przyjmując podobne jak poprzednio założenia obliczono dzienne spożycie manganu przez dziecko w wysokości 0,25 mg z sokami, 0,11 mg z zupami i 0,18 mg z daniami obiadowymi, co stanowi razem 0,54 mg Mn, a więc 90% minimum zapotrzebowania. Ponadto, niemowlę w wieku ~12 miesięcy spożywa dziennie ok. 600 g mleka, co dostarcza 0,06 mg Mn, jeżeli dziecko pije tylko mleko kobiece (zawartość tego pierwiastka wynosi 0,01 mg/100 g mleka) lub 0,12 mg Mn, jeżeli dziecko pije inne mleko (0,02 mg/100 g mleka) [4]. Jeżeli zsumujemy ilości manganu z mleka, soków, zup i pokarmu stałego (0,60 lub 0,66 mg), to można powiedzieć, że wszystkie pokarmy dostarczane niemowlęciu w ciągu doby zaspokajają zapotrzebowanie na ten pierwiastek i nie powinny wystąpić objawy niedoboru manganu w organizmie dziecka.

WNIOSKI

1. Żywienie dzieci z dużym udziałem badanych produktów może doprowadzić do stanu niedoboru żelaza, natomiast powinno zaspokoić dzienne zapotrzebowanie dziecka na mangan.

2. Produkty żywnościowe przeznaczone dla niemowląt i dzieci należy wzbogacać w żelazo, by zapewnić właściwą podaż tego pierwiastka z żywnością.

A. Marzec, Z. Marzec, S. Zaręba

IRON AND MANGANESE IN FOOD PRODUCTS
FOR INFANTS AND CHILDREN

SUMMARY

Ready to use infant food, namely 7 types of fruit and vegetable juices, 7 types of vegetable-meat soups and 8 types of dinner vegetable-meat meals, was investigated by the flame AAS towards the iron and the manganese content. The average levels of the iron and the manganese were respectively - for the juices: 2.87 mg/kg and 1.26 mg/kg, for the soups: 2.83 mg/kg and 0.66 mg/kg, for the dinner meals: 3.42 mg/kg and 0.97 mg/kg. Consumption of a single unit pack of all the 3 types of food products will cover 11% of recommended daily iron intake and 90% of manganese.

PIŚMIENNICTWO

1. *Falandysz J., Kotecka W.*: Zawartość manganu, miedzi, cynku i żelaza w produktach nabiałowych, odżywkach dla dzieci i słodyczach. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1994, 27(1), 77-79.
2. *Jorhem L., Mattsson P., Slorach S.*: Levels of Metals in Foods intended for Infants and Young Children. In: *Lead, Cadmium, Zinc and Certain Other Metals in Foods on the Swedish Market.* Vår Föda 1984, Vol. 36, suppl. 3, 169-170.
3. *Kafel S.*: Odżywki dla niemowląt w świetle wymagań Światowego Kodeksu Żywnościowego (Codex Alimentarius). *Żyw. Człow. Metab.* 1986, 13, 215-220.
4. *Kunachowicz H., Nadolna I., Przygoda B., Iwanow K.*: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. IŻŻ, Warszawa 1998.
5. National Research Council. Recommended Dietary Allowances. 10 ed. Food and Nutrition Board. Washington DC. National Academy Press, 1989.
6. Normy żywienia człowieka – fizjologiczne podstawy. Pod red. Ś. Ziemiańskiego. Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2001.
7. *Orłowska K., Kundzicz M.*: Przetwory zbożowe, owocowo-warzywne, warzywno-mięsne przeznaczone dla niemowląt i małych dzieci. *Bezpieczna Żywność* 1996, 1, 41-43.
8. *Rakowska M., Rutkowska U., Szkillądziowa W., Nadolna I., Suckewer A., Trzebska-Jeske I.*: Badanie wartości odżywczej znajdujących się w obrocie rynkowym przetworów dla dzieci typu Bobo-Vita i Bobo-Frut. *Roczn. PZH* 1974, 25, 329-343.
9. *Sadowska H.*: Dietetyczne środki spożywcze dla niemowląt i dzieci w świetle ustawodawstwa żywnościowego i potrzeb krajowych. *Żyw. Człow. Metab.* 1990, 17(1), 62-69.
10. *Varo P., Nuurtamo M., Saari E., Koivistoinen P.*: Mineral element composition of Finnish foods. Part X: Industrial convenience foods, quantity service foods and baby foods. *Acta Agriculturae Scandinavica* 1980, suppl. 22, 141-160.
11. *Zdziennicka D., Krugla E., Mączyńska D.*: Przetwory owocowo-warzywne specjalnego pochodzenia. *Przem. Spoż.* 1999, 53(4), 8-12.

KRYSTYNA A. SKIBNIEWSKA¹, KAZIMIERZ MARKIEWICZ², MONIKA RADZYMIŃSKA¹,
WACŁAW MOZOLEWSKI¹

DZIENNE POBRANIE ŻELAZA I MANGANU PRZEZ DZIECI I MŁODZIEŻ

DAILY INTAKE OF IRON AND MANGANESE BY CHILDREN AND ADOLESCENTS

¹Instytut Towaroznawstwa i Kształtowania Jakości
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
10-957 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1
Dyrektor: prof. dr hab. S. S. Smoczyński

²Katedra Analizy Instrumentalnej
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
Olsztyn
Kierownik: prof. dr hab. A. Kuncewicz

Zawartość żelaza w duplikatach diet dzieci i młodzieży w większości nie pokrywała bezpiecznego poziomu tego pierwiastka, natomiast manganu była wystarczająca.

WSTĘP

Choroby niedoborowe zaliczane są w skali światowej do najpilniejszych problemów wynikających z pożywienia niewłaściwej jakości. W krajach rozwiniętych obserwuje się nasilenie chorób wynikających z wadliwego zbilansowania składników mineralnych diety.

Celem pracy było oznaczenie dziennego pobrania żelaza i manganu w całodziennych racjach pokarmowych (CRP) zgromadzonych metodą podwójnej porcji.

MATERIAŁ I METODY

W okresie maja i czerwca 2000 roku przez trzy kolejne dni tygodnia pobierano pod nadzorem osoby towarzyszącej duplikaty całodziennych racji pokarmowych od trojga dzieci w wieku 10-12 lat, trojga młodzieży 13-18 lat (grupa młodzieży A) oraz trojga młodzieży studenckiej 19-25 lat (młodzież B). W podobny sposób pobrano również duplikaty diet we wrześniu tego samego roku. Racje gromadzono przez cały dzień do jednego pojemnika, po czym usuwano części niejadalne, homogenizowano i mineralizowano w mieszaninie kwasów azotowego (V) i chlorowego (VII). Pierwiastki oznaczano przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej Unicam 939 AA wyposażonego w stację danych i korekcję tła. Metoda analizy była weryfikowana wobec materiałów referencyjnych (Tab. I). Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej stosując program STATISTICA 6.0.

Tabela I. Wyniki analizy materiałów referencyjnych [$\mu\text{g g}^{-1}$ s.m.]
Results of the analysis of reference materials [$\mu\text{g g}^{-1}$ d.m.]

Materiał referencyjny	Fe		Mn	
	Wartość certyfikowana	Wartość oznaczona	Wartość certyfikowana	Wartość oznaczona
BCR No. 184 Lyophilized bovine muscle	79 ± 2	76 ± 3	$0,334 \pm 0,028$	$0,326 \pm 0,016$
BCR No 185 Lyophilized bovine liver	214 ± 5	220 ± 4	$9,3 \pm 0,3$	$8,96 \pm 0,4$

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badane całodienne racje pokarmowe zawierały średnio 7,5 mg żelaza w racjach dzieci, 8,1 mg w racjach młodzieży A oraz 10,8 mg w racjach młodzieży studenckiej B (Tab. II). Analiza statystyczna potwierdziła wyższe pobranie żelaza wiosną przez grupę dzieci i młodzieży A, choć pobranie tego pierwiastka przez grupę młodzieży B wiosną i jesienią nie różniło się statystycznie. Wielkości dziennego pobrania żelaza z diety zawierały się w szerokim zakresie, co stwierdzali również inni autorzy. Np. *Marzec* i in. [2] oznaczyli dobowe pobranie tego pierwiastka przez osoby dorosłe z terenu Lublina i okolic w granicach od 4,9 do 40,5 mg. Podobnie *Jeromin* [1] oznaczyła średnio 7,8 mg żelaza (w zakresie 1,8 do 12,4 mg) w CRP studentów, mieszkańców Olsztyna, zaś w dietach osób dorosłych z tego regionu – 9,9 mg żelaza (1,6 – 14,0 mg). Szczególnie małą zawartość tego pierwiastka wynoszącą średnio 3,1 mg (1,8-4,8 mg) stwierdziła w pożywieniu studentki, która określała się mianem „wegetarianki”, a w rzeczywistości głodziła się; jej dzienna średnia masa pożywienia wraz z napojami wynosiła 1,008 kg. Z kolei w badaniach ankietowych przeprowadzonych w 2001 roku przez *Ostrowską* i in. [4] wśród uczniów szkół średnich województwa mazo-

Tabela II. Zawartość żelaza [mg] w racjach pokarmowych zgromadzonych metodą podwójnej porcji
Iron content [mg] in diets collected by duplicate portion method

Parametr	Dzieci		Młodzież A		Młodzież B	
	Wiosna	Jesień	Wiosna	Jesień	Wiosna	Jesień
Średnia $n = 9$	9,22	5,77	9,57	6,70	8,80	12,69
σ	2,85	2,82	2,57	1,73	3,22	7,58
F	6,630*		7,755*		2,020	
Min	4,34	1,85	5,22	4,18	3,89	5,72
Max	13,62	11,20	13,77	9,54	13,58	26,07

σ – odchylenie standardowe

F tab $\alpha_{0,05} = 4,494$

F tab $\alpha_{0,01} = 8,531$

wieckiego określono dzienne pobranie żelaza na poziomie 9,5 mg dla dziewcząt i 14,5 mg dla chłopców.

Należy podkreślić, że uzyskane w niniejszej pracy wyniki są znacznie niższe od ustalonych ostatnio w badaniach indywidualnego spożycia żywności i stanu odżywienia w gospodarstwach domowych [5]. Dzienne pobranie żelaza dla dzieci w wieku 10-12 lat określono na 11,0 mg dla dziewcząt i 9,1 mg dla chłopców, w grupie 13-15 lat wynosiło ono 14,7 mg dla dziewcząt i 11,3 mg dla chłopców oraz 18,8 mg dla kobiet i 19,9 mg dla mężczyzn w wieku 19-25 lat.

Uzyskane w niniejszej pracy średnie wartości odpowiadają 62,5% poziomu bezpiecznego [3] dla chłopców i 53,6% dla dziewcząt w wieku 10-12 lat, 67,8% dla chłopców i 54,3% dla dziewcząt w wieku 13-15 lat oraz 97,7% dla mężczyzn i 76,8% dla kobiet w wieku 19-25 lat.

Tabela III. Zawartość manganu [mg] w racjach pokarmowych zgromadzonych metodą podwójnej porcji
Manganese content [mg] in diets collected by duplicate portion method.

Parametr	Dzieci		Młodzież A		Młodzież B	
	Wiosna	Jesień	Wiosna	Jesień	Wiosna	Jesień
Średnia $n = 9$	2,08	1,95	2,11	2,03	1,91	1,93
σ	0,64	0,97	0,68	0,52	0,82	0,81
F	0,110		0,077		0,003	
Min	0,71	0,53	1,56	1,55	0,98	1,19
Max	3,08	3,30	3,71	2,42	3,58	3,51

σ – odchylenie standardowe

F tab $\alpha_{0,05} = 4,494$

F tab $\alpha_{0,01} = 8,531$

Zawartość manganu w dietach dzieci oraz młodzieży grup A i B wynosiła średnio odpowiednio: 2,02 mg, 2,07 mg i 1,92 mg (Tab. III). Uzyskane wyniki są zbliżone do wartości uzyskanych przez *Jeromin* [1], która oznaczyła średnio 2,36 mg manganu (od 0,33 do 4,77 mg) w racjach pokarmowych studentów oraz 2,62 mg Mn (w zakresie 0,56-4,81 mg) w dietach osób dorosłych. Podobnie *Marzec* i in. [2] oznaczyli dzienne pobranie tego pierwiastka z CRP dorosłych mieszkańców Lublina i okolic w zakresie od 2,6 do 8,0 mg [2]. Krajowe badania przeprowadzone przez Instytut Żywności i Żywienia określają dzienne pobranie manganu przez dziewczęta w wieku 10-12 lat na 4,28 mg, a przez chłopców w tym wieku 3,83 mg, następnie przez dziewczęta 13-15 lat 5,35, a przez chłopców 4,42 mg, wreszcie przez kobiety 19-26 lat – 6,68 mg, a przez mężczyzn – 4,14 mg.

Polskie normy dziennego pobrania manganu z żywnością nie zostały określone. W USA [6] zalecane dzienne pobranie manganu dla chłopców w wieku 9-13 lat wynosi 1,9 mg, w wieku 14-18 lat i dla mężczyzn w wieku 19-30 lat – 2,3 mg, zaś dla dziewcząt i kobiet w tym samym wieku odpowiednio 1,6 i 1,8 mg/dzień. W porównaniu do tych norm oznaczone wielkości dziennego pobrania należy uznać za wystarczające.

WNIOSKI

1. Wielkość dziennej podaży żelaza z pożywieniem różnych grup ludności wahała się w szerokich granicach, niemniej, dla znacznej części populacji, zwłaszcza dziewcząt i kobiet pożywienie nie zabezpieczało wystarczającej ilości żelaza.

2. Ilość manganu w diecie badanych grup ludności należy uznać za wystarczającą.

K.A. Skibniewska, K. Markiewicz, M. Radzyńska,
W. Mozolewski

DAILY INTAKE OF IRON AND MANGANESE BY CHILDREN AND ADOLESCENTS

SUMMARY

The duplicates of whole-day food rations contained: children's diets on average 7.50 mg of iron (1.85 to 11.84 mg), adolescents' A diets – 8.14 mg (4.18-13.77 mg) and adolescents' B diets – 10.75 mg Fe (3.89-24.34 mg) what was not sufficient for a big part of the population, especially girls and women. The diets contained also respectively: 2.02 mg of manganese (0.71-3.30 mg), 2.07 mg (1.46-3.71 mg) and 1.92 mg (0.98-3.58 mg) what should be considered adequate for the population under the study.

PIŚMIENNICTWO

1. *Jeromin B.* Zawartość wybranych składników mineralnych w całodziennych racjach pokarmowych pobranych metodą podwójnej porcji. Praca magisterska, ART. W Olsztynie, Wyd. Nauki o Żywności, 1999.
2. *Marzec Z., Marzec A., Zaręba Z.* Całodobowe racje pokarmowe źródłem żelaza i manganu dla osób dorosłych. Sympozjum Międzynarodowe „Żelazo i mangan w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne”. Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego w Warszawie, 2004, 13.
3. Normy żywienia człowieka Podstawy fizjologiczne. Red. Ziemiański Ś., Wyd. PZWL, Warszawa, 26, 330, 332, 379-398.
4. *Ostrowska A., Szewczyński J., Gajewska M.* Wartość odżywcza całodziennych racji pokarmowych uczniów szkół średnich z województwa mazowieckiego. Cz. II. Składniki mineralne i witaminy. Żyw. człow. Metabol. 2003, 30, 367-371.
5. *Szponar L., Sekuła W., Rychlik E., Oltarzewski M., Figurska K.* Badania indywidualnego spożycia żywności i stanu odżywienia w gospodarstwach domowych. Wyd. IŻŻ Warszawa 2003.
6. www.nal.usda.gov/fnic/etext/000105.html

STANISŁAW ZARĘBA¹, KRZYSZTOF KRZYSIAK²

MANGAN W ŚNIADANIOWYCH PRODUKTACH ZBOŻOWYCH I CZIPSACH ZIEMNIACZANYCH

MANGANESE IN BREAKFAST CEREAL PRODUCTS AND POTATOES CHIPS

¹Katedra i Zakład Bromatologii
Akademia Medyczna
20-081 Lublin, ul. Staszica 4
Kierownik: dr hab. S. Zaręba, prof. AM

²Katedra i Zakład Farmacji Stosowanej
Akademia Medyczna
20-093 Lublin, ul. Chodźki 1

Przedstawiono wyniki oznaczeń manganu w płatkach zbożowych i czipsach ziemniaczanych metodą spektrometrii absorpcji atomowej oraz oszacowano w jakim stopniu produkty te pokrywają dobowe zapotrzebowanie organizmu człowieka na ten pierwiastek.

WSTĘP

W latach dziewięćdziesiątych XX w. powstała tzw. żywność wygodna lub funkcjonalna czasami nazywana prozdrowotną, gdyż często wzbogacana jest w witaminy, makro- i mikrobie pierwiastki oraz inne substancje korzystnie wpływające na stan zdrowia organizmu człowieka (functional foods, nutraceuticals) [1, 2, 5, 7].

Grupę tej żywności stanowią śniadaniowe płatki zbożowe i czipsy ziemniaczane. Produkty te podobnie jak inne artykuły spożywcze są źródłem makro- i mikroelementów. Ze względu na skażenie środowiska, a niekiedy sztuczne wzbogacanie niektórych artykułów spożywczych w makro- i mikrobie pierwiastki przez producentów żywności konieczny jest monitoring zawartości nie tylko pierwiastków toksycznych ale i niezbędnych, które w większej ilości są szkodliwe. Jednym z takich pierwiastków jest mangan. Dlatego celowym wydawało się oznaczenie zawartości tego pierwiastka w płatkach śniadaniowych i czipsach, oraz określenie w jakim procencie 100 g tych produktów spożywczych pokrywa dobowe zapotrzebowanie organizmu człowieka w mangan.

MATERIAŁ I METODYKA

Produkty do badań stanowiły zbożowe płatki śniadaniowe i chipy ziemniaczane zakupione w sklepach i supermarketach woj. lubelskiego na przełomie 2003/2004 roku. Przebadano pięć ga-

Tabela I. Parametry oznaczania manganu
The parameters of determination of manganese

Analityczna długość fali (λ nm)	Prąd lampy (mA)	Szczelina (nm)	Wysokość palnika (cm)	Przepływ powietrza (dm ³ /min)	Przepływ acetyleny (dm ³ /min)
279,5	12	0,2	10	5	0,8

tunków czipsów ziemniaczanych (bekonowe, cebulowe, paprykowe, serowe i solone), trzy gatunki musli (z orzechami, rodzynkami i tropikalne) oraz sześć gatunków płatków nestle (cheerios, cini-minis, corn i gold flakes, nesquik, frutina). Wszystkie produkty posiadały aktualny termin przydatności do spożycia. Próby w obrębie jednego asortymentu pochodziły z różnych serii lub od różnych producentów.

Do tygli kwarcowych odważano 20 lub 25 g produktu, spalano w płomieniu palnika, następnie spopieliانو w piecu muflowym w temperaturze 400-450°C do całkowitego wybielenia pozostałości (popiołu) i rozpuszczano w 5 cm³ 15% roztworu kwasu chlorowodorowego (HCl Suprapur 30%, firmy Merck). Roztwory przenoszono do probówek miarowych pojemności 25 cm³, uzupełniono wodą dejonizowaną i wymieszano uzyskując w ten sposób roztwór do oznaczeń.

Oznaczenia zawartości manganu wykonano techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) z zastosowaniem aparatu Solaar M 5 firmy Termo Elemental U.S.A., stosując parametry podane w tabeli I. Dokładność i precyzję oznaczeń manganu sprawdzano wykonując badania odzysków, które wynosiły 98,93%. Metodę oceniono używając materiału referencyjnego Durum wheat Flour R 11-8436 i Milk Powder No 01003 National Institute of Standards and Technology U.S.A. Współczynnik zmienności dla oznaczeń Mn w certyfikowanych materiałach wynosił od 5,95 do 8,85%. Przedstawione w tabeli II wyniki jako średnie z pięciu równoległych oznaczeń opracowano statystycznie przy użyciu programu Statistica 6.0.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość manganu w badanych produktach wynosiła od 0,34 do 34,87 mg/kg (Tab. II).

W grupie produktów obejmujących płatki najwięcej manganu zawierały płatki pszenne z rodzynkami (średnio 15,83mg/kg). Wartości te są zbliżone do danych literaturowych [3, 4, 6]. Spośród wszystkich badanych artykułów najwięcej manganu zawierały musli (średnio od 19,71 do 34,87mg/kg), przy czym najwięcej tego pierwiastka znajdowało się w musli z rodzynkami, a najmniej w musli z owocami tropikalnymi. Czipsy ziemniaczane zawierały średnio 3,11-4,42 mg/kg największe ilości oznaczono w czipsach paprykowych, a najmniejsze w solonych przy czym ilości te są porównywalne do zawartości manganu w ziemniakach w przeliczeniu na suchą masę [4], a większe od wartości podawanych dla czipsów w tabelach wartości odżywczej produktów spożywczych [6].

Wykorzystując normy spożycia manganu opracowane dla dziewcząt i chłopców w wieku 13-18 lat, dorosłych kobiet i mężczyzn od 25 do 60 lat oraz dla kobiet ciężarnych i karmiących przeanalizowano w jakim procencie 100 g badanych produktów pokrywa dobowe zapotrzebowanie na ten pierwiastek. Dla wszystkich wyżej wymienionych grup konsumentów zapotrzebowanie manganu wynosi od 2 do 5 mg /dobę/osobę, a więc średnio 3,5 mg. Dobowe zapotrzebowanie na mangan po spożyciu 100 g produktu pokrywane jest w 10,53 % po spożyciu czipsów w 19,74 % po spożyciu płatków zbożowych i w 80,49% po spożyciu musli.

Tabela II. Zawartość Mn w płatkach śniadaniowych i czipsach (mg/kg)
Manganese content in breakfast cereals and potatoes chips (mg/kg)

Rodzaj produktu	Nazwa produktu	Liczba próbek	Mn	
			zakres	$\bar{x} \pm SD$
Czipsy ziemniaczane	beconowe	10	2,99-4,89	3,69±0,72
	cebulowe	10	3,61-5,07	4,12±0,59
	paprykowe	10	3,81-5,20	4,42±0,66
	serowe	8	2,16-4,63	3,63±1,00
	solone	8	1,66-4,15	3,11±1,31
Płatki zbożowe	cheerios	12	8,66-10,66	9,28±0,80
	cini-minis	10	8,20-10,62	9,33±0,89
	corn flakes	10	0,34-0,69	0,46±0,14
	frutina	12	13,50-19,45	15,83±2,34
	gold flakes	8	0,89-1,27	1,03±0,16
	nesquik	8	5,19-5,93	5,51±0,27
Musli	tropikalne	10	14,16-27,88	19,71±6,12
	z orzechami	10	20,63-48,69	29,94±12,44
	z rodzynkami	10	25,66-42,74	34,87±6,67

WNIOSKI

1. Śniadaniowe produkty zbożowe i czipsy ziemniaczane są znaczącym źródłem manganu w diecie człowieka.
2. Obecność dodatków (rodzynki, miód, owoce, cebula, papryka) zwiększa poziom manganu w produkcie.
3. Dzielne zapotrzebowanie na mangan było pokrywane w szerokich granicach w zależności od rodzaju badanego produktu, najwięcej po spożyciu 100 g musli (80,49%), a najmniej czipsów (10,83%).

S. Zaręba, K. Krzysiak

MANGANESE IN BREAKFAST CEREAL PRODUCTS AND PATATOES CHIPS

SUMMARY

Manganese content was determined by the AAS method in cereal breakfast products and potatoes chips. The greatest amount of this element was determined in cereal products and the smallest amount in potatoes chips. Daily need for manganese intake after eating of 100 g of these products was covered in quite a broad range from 10 to 80%.

PIŚMIENNICTWO

1. *Brower B.*: Nutraceutical revolution continues at Fundation for Inoration in Medicine Conference. *Anat. Med.* 1998, 5, 30-33.
2. *Cocbil C.A.*: Food law and functional foods. *Br. Food. J.* 1994, 96, 3-4.
3. *Falandysz J., Kotecka W.*: Zawartość manganu, miedzi, cynku, żelaza w krajowych przetworach zbożowych. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1994, 27, 1, 73-75.
4. *Falandysz J., Kotecka W., Bona H.*: Zawartość manganu, miedzi, cynku i żelaza w jadalnych bulwach, korzeniach i kłączach, owocach i nasionach warzyw na terenie województwa elbląskiego. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1993, 26, 2, 97-99.
5. *Jack D.B.*: Keep taking the tomatoes - the exciting world of nutraceuticals. *Mol. Med. Today* 1995, 118-121.
6. *Kunachowicz H., Nadolna J., Przygoda B., Iwanow K.*: Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych. I.Ż.Ż., Warszawa 1998.
7. *Maunion M.*: Nutraceutical revolution continnes at Fundation for Inovation in Medicine Conference. *Am. J. Nat. Med.* 1998, 5, 30-33.

KRYSTYNA A. SKIBNIEWSKA¹, LUCJA FORNAL², IWONA KONOPKA²

UWALNIANIE ŻELAZA I MANGANU Z CHLEBA W PROCESIE TRAWIENIA *IN VITRO*

IRON AND MANGANESE *IN VITRO* DIGESTION FROM BREAD

¹Instytut Towaroznawstwa i Kształtowania Jakości
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
10- 957 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1
Dyrektor: prof. dr hab. S. S. Smoczyński

²Katedra Przetwórstwa i Chemii Produktów Roślinnych
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski
10- 957 Olsztyn, Pl. Cieszyński 1
Kierownik: prof. dr hab. R. Zadernowski

Opisano wyniki kilku eksperymentów, podczas których różne rodzaje chleba poddano procesowi symulującemu in vitro trawienie enzymatyczne w przewodzie pokarmowym człowieka. Wykazano, że ilość uwolnionego żelaza i manganu w wysokim stopniu zależy od wielkości udziału otrąb w mące użytej do produkcji chleba.

Produkty zbożowe, a zwłaszcza chleb, stanowią w Polsce podstawową grupę produktów spożywczych w dziennym jadłospisie. Oznacza to, że są spożywane najczęściej w ciągu dnia i w największych ilościach. Roczne spożycie pieczywa w Polsce szacuje się na 120 kg/osobę, z czego 80% stanowi chleb. Przyjmuje się, że przeciętne dzienne jego spożycie wynosi 250 g, choć ostatnimi laty obserwuje się spadek spożycia pieczywa [7].

Chleb, zwłaszcza razowy, należy do produktów bogatych w składniki mineralne. Obecność okrywy nasiennej znacznie ogranicza pulę składników mineralnych uwalnianą w procesie trawienia, a więc dostępną do wykorzystania przez organizm [1-3, 5]. Wykazano, że diety bogate w fityniany prowadzą do stanów niedoborowych cynku, wapnia, żelaza, fosforu [4].

Celem pracy było określenie puli żelaza i manganu uwalnianej z różnych rodzajów chleba w procesie symulującym *in vitro* trawienie w przewodzie pokarmowym człowieka.

MATERIAŁ I METODY

Do badań nad uwalnianiem składników mineralnych z pieczywa wykorzystano metodę enzymatycznego trawienia *in vitro* [10].

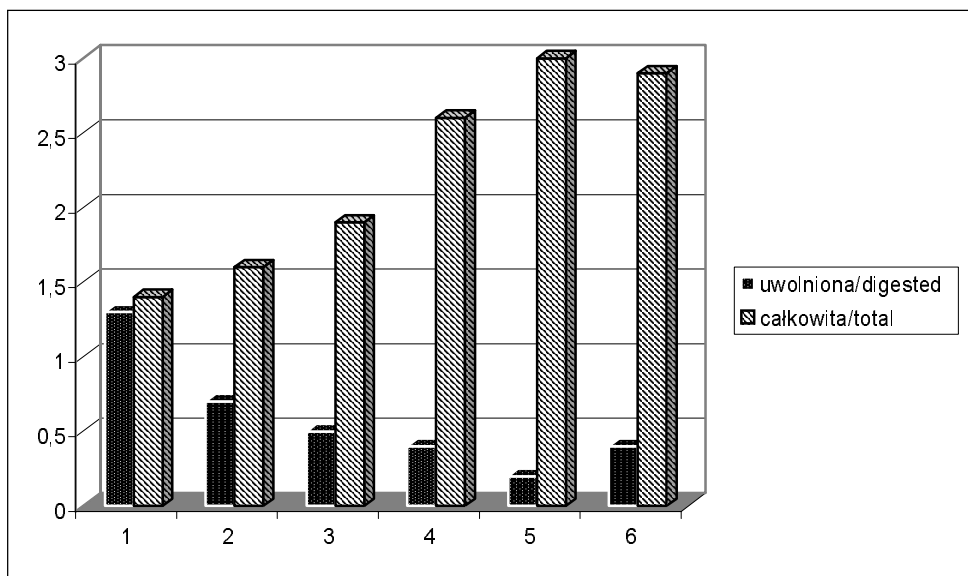
Materiał stanowiły następujące gatunki chleba:

- a) pszenny z ziarna pszenicy Roma wypieczony w warunkach laboratoryjnych z mąki o granulacji 0,08-0,16 mm z 10, 20, 30 oraz 50% dodatkiem otrąb [9] – doświadczenie I,
- b) mieszany pszenno-żytni [6, 8] – doświadczenie II,
- c) mieszany pszenno-żytni z dodatkiem 5% mąki 6 odmian łubinu żółtego [12] – doświadczenie III,
- d) wypieczony w warunkach domowych po przedłużonym czasie fermentacji [11] – doświadczenie IV.

Fe i Mn w chlebie oraz przesączu pozostałym po procesie trawienia oznaczono metodą FAAS po spopieleniu (doświadczenie I) lub po mineralizacji w mieszaninie kwasów: azotowego (V) i chlorowego (VII) doświadczenie II-IV). Do badań nad uwalnianiem składników mineralnych z pieczywa wykorzystano metodę enzymatycznego trawienia *in vitro* [10].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

I. W pierwszym z eksperymentów przemielono pszenicę uzyskując oddzielnie mąkę wyciągową oraz otręby [9]. Z uzyskanych składników przygotowano mieszaniny, z których wypieczono chleby o różnym udziale okrywy nasiennej. Zawartość żelaza i manganu w chlebie oraz ilość uwolnionych w procesie *in vitro* składników mineralnych przedstawiono na ryc. 1. Z chleba wypieczonego z mąki wyciągowej uwolnionych zostało 93% żelaza, z mąki z dodatkiem 10% otrąb – 44%, z dodatkiem 20%-25%, z 30% dodatkiem – 15%, z 50% dodatkiem – 7%, z mąki z pełnego przemiału – jedynie 14%. W omawianym ekspe-



Ryc. 1. Zawartość żelaza (mg/100 g) w chlebie wypieczonym z różnym dodatkiem otrąb: 1 – chleb z mąki wyciągowej, 2 – z dodatkiem 10% otrąb, 3 – z dodatkiem 20%, 4 – z dodatkiem 30%, 5 – z dodatkiem 50%, 6 – chleb z mąki z pełnego przemiału.

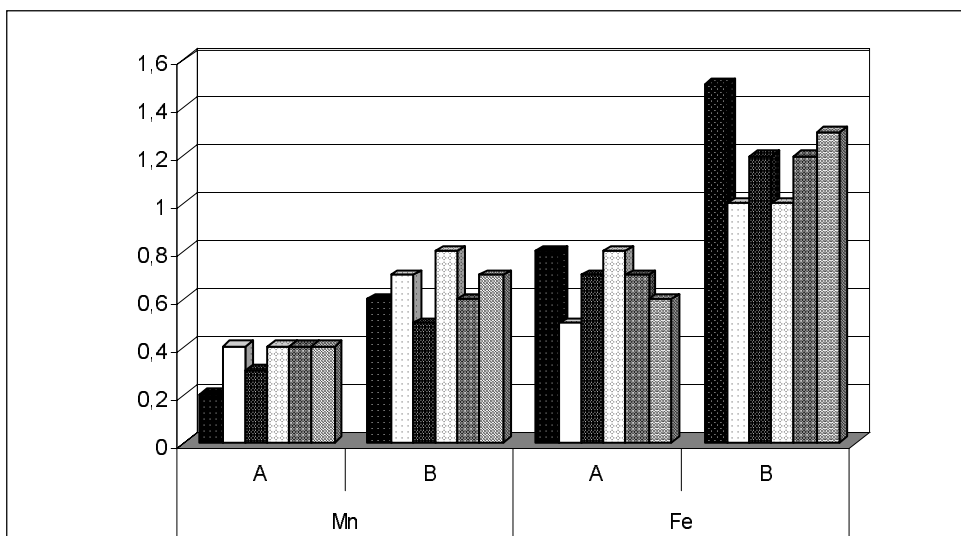
Iron content [mg/100 g] in bread backed with various bran addition: 1. – white bread, 2. – with 10% of bran, 3. – with 20% of bran, 4. – with 30% of bran, 5. – with 50% of bran, 6. – bread made of whole-grain flour.

rymencie wykazano silny wiążący wpływ składników okrywy ziarna, co spowodowało uwolnienie niewielkiej ilości Fe z chleba razowego; z chleba z pełnego przemiału, zawierającego dwa razy więcej żelaza, niż chleb z mąki wyciągowej, uwolnionych zostało ponad trzy razy mniej żelaza, niż z chleba białego.

II. W 2000 roku [6] w sieci handlowej Olsztyna zakupiono 6 bochenków chleba mieszanego, pszenno-żytniego, różniących się ilościowym składem surowców i sposobem przygotowania ciasta do wypieku (ryc. 2). Średnio uwolnionych zostało 63,9% Fe (51,8 do 82,4%) oraz 58,8% Mn (40,0 do 76,1%). W roku następnym [8] w warunkach piekarni wypieczono chleb zwykły i razowy na kwasie naturalnym i/lub z dodatkiem kultur starterowych i polepszacza kompleksowego (ryc. 3). Z chleba zwykłego uwolnionych zostało średnio 91,3% żelaza oraz 70% manganu, natomiast z chleba razowego odpowiednio 16% Fe oraz 8% Mn. Zastosowany dodatek kultur starterowych i/lub polepszacza kompleksowego wpłynął w bardzo niewielkim i różnorodnym stopniu na pulę uwolnionych mikroelementów. W eksperymencie potwierdzono dominujący wpływ udziału okrywy nasiennej na wielkość puli uwalnianego żelaza i manganu.

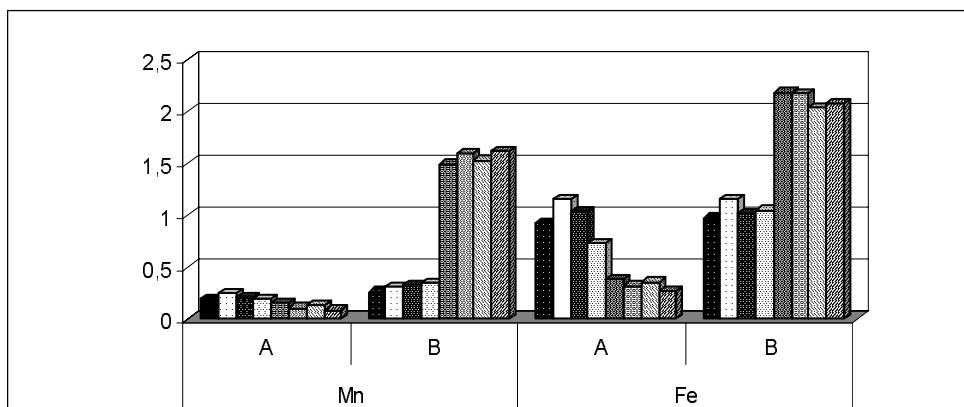
III. Z chleba mieszanego [12] wypieczonego w warunkach piekarni z dodatkiem mąki lubinu żółtego *Lupinus luteus* odmiany kolejno: Lidar, Juno, Taper, Polo, Legat i Markiz uwolnionych zostało średnio 22,9% Fe i 20,7% Mn (ryc. 4).

IV. W 2003 roku (Ryc. 5) z różnych regionów kraju sprowadzono chleb wyrabiany w warunkach domowych według różnorodnych receptur, z mąki o nieznanych parametrach i z zastosowaniem różnych dodatków do przygotowywania ciasta [11]. Cechą wspólną był rzadko spotykany obecnie długi czas fermentacji ciasta przed wypiekiem (5 do 11 godzin).



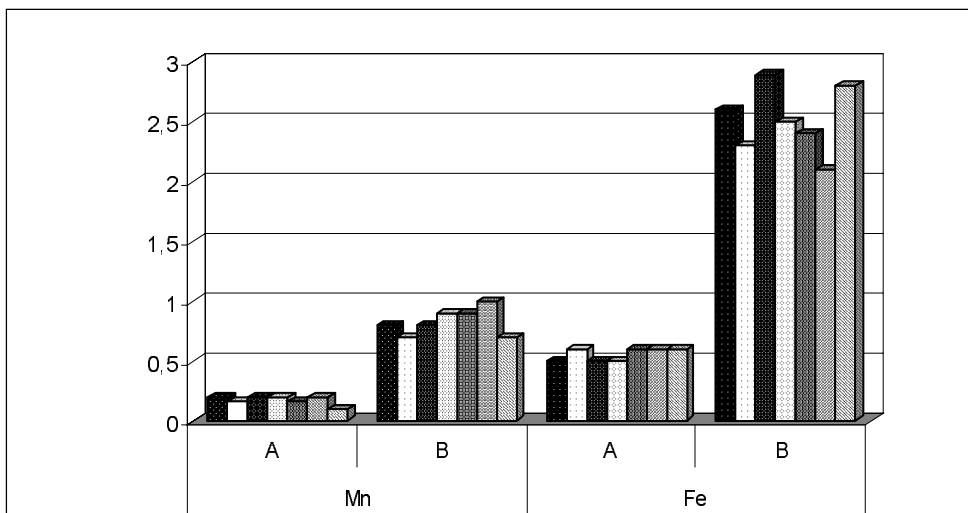
Ryc. 2. Zawartość żelaza i manganu (mg/100 g) w chlebie mieszanym z różnych piekarni (B – zawartość całkowita, A – uwolniona w procesie trawienia *in vitro*).

Iron and manganese content [mg/100 g] in wheat and rye bread produced in various bakeries (B – total, A – released in digestion *in vitro* process).

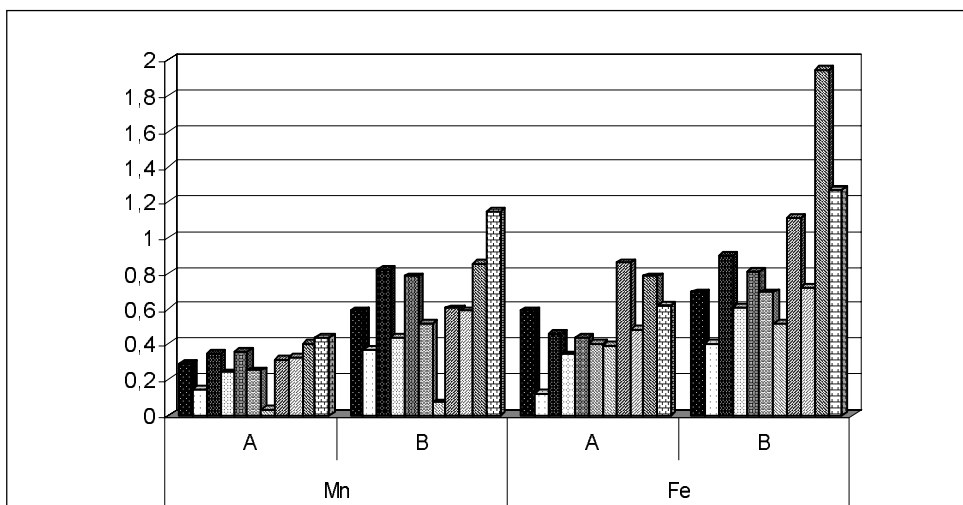


Ryc. 3. Zawartość manganu i żelaza (mg/100g) w chlebie zwykłym (1-4) i razowym (5-8) wypieczonym kolejno: na kwasie naturalnym, na kwasie z dodatkiem kultur starterowych (BIOLAC, Biolacta Texel Polska), na kwasie dodatkiem 0,5% polepszacza kompleksowego (KONTRA, Pol Ratien, Germany) oraz na kwasie ze szczepionką i z dodatkiem polepszacza. (B – zawartość całkowita, A – uwolniona w procesie trawienia *in vitro*).

Iron and manganese content [mg/100 g] in wheat and rye bread white (1-4) and brown (5-8) baked respectively: with natural leaven only, with natural leaven and starter culture (BIOLAC, Biolacta Texel Poland), with natural leaven and with 0,5% of complex dough improver (KONTRA, Pol Ratien, Germany), and with natural leaven, starter culture and dough improver (B – total content, A – released in digestion *in vitro* process).



Ryc. 4. Zawartość manganu i żelaza (mg/100g) w chlebie mieszanym wypieczonym z dodatkiem 5% mąki 6 odmian łubinu żółtego. Ostatni słupek określa zawartość badanych pierwiastków w chlebie bez dodatku (B – zawartość całkowita, A – uwolniona w procesie trawienia *in vitro*). Iron and manganese content [mg/100 g] in bread backed with 5% flour addition of 6 cultivars of yellow lupin. The last column concerns bread without addition (B – total content, A – released in digestion *in vitro* process).



Ryc. 5. Zawartość żelaza i manganu (mg/100 g) w chlebie wypieczonym po przedłużonym czasie fermentacji (B – zawartość całkowita, A – uwolniona w procesie trawienia *in vitro*).
Iron and manganese content [mg/100 g] in bread baked after prolonged fermentation process (B – total content, A – released in digestion *in vitro* process).

Wśród badanych próbek chleba wyróżnił się chleb bezglutenowy, który zawierał niezmieranie mało manganu. Z chleba poddanego trawieniu *in vitro* żelazo zostało uwolnione średnio w 56,0% (29,1 do 85,8%), natomiast mangan w 46,6% (37,5 do 55,2%). W badaniach nie uzyskano spodziewanego wyniku, tzn. wysokiego procentu uwolnienia składników mineralnych z chleba wypieczonego po przedłużonym czasie fermentacji.

WNIOSKI

1. Ilość uwolnionego żelaza i manganu w procesie enzymatycznego trawienia *in vitro* w wysokim stopniu zależy od wielkości udziału otrąb w mące użytej do produkcji chleba.
2. Pewien wpływ na uwalnianie ma również długość czasu fermentacji oraz rodzaj zastosowanych dodatków.

K.A. Skibniewska, Ł. Fornal, I. Konopka

IRON AND MANGANESE *IN VITRO* DIGESTION FROM BREAD

SUMMARY

Some experiments on iron and manganese releasing in a process of enzymatic digestion *in vitro* of various types of bread have been presented. Amounts of iron and manganese released during digestion depended first of all on bran share in flour used for bread production. Fermentation time and type of additives used for bread preparation have also some influence.

PIŚMIENNICTWO

1. *Brzozowska A.*: Wpływ fitynianów na wykorzystanie żelaza, cynku i miedzi w organizmie zwierząt i ludzi. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1991, 24, 167-170.
2. *Brzozowska A.*: Procesy technologiczne a biodostępność składników mineralnych z produktów spożywczych. *Przem. Spoż.* 1996, 50, 33-35.
3. *Grases F., Simonet B.M., Prieto R.M., March J.G.*: Dietary phytate and mineral bioavailability. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 2001, 15, 221-228.
4. *Harland B.F., Morris E.R.*: Phytate: a good or a bad food component? *Nutr. Res.* 1995, 15, 733-754.
5. *Harland B.F., Narula G.*: Food phytate and its hydrolysis product. *Nutr. Rev.* 1999, 19, 947-961.
6. *Krawczyk D.*: Badanie związku pomiędzy sposobem przygotowania ciasta a uwalnianiem wybranych składników mineralnych. Praca magisterska Wydział Nauki o Żywności UWM w Olsztynie 2000.
7. *Lubak J.*: Badanie spożycia wybranych składników odżywczych z pieczywem przez mieszkańców Olsztyna. Praca magisterska. Wydz. Nauki o Żywności UWM w Olsztynie 2003.
8. *Skibniewska K.A., Fiećko M., Fornal L., Smoczyński S.S.*: Influence of starter culture and complex dough improver on in vitro digestibility of some minerals from bread. In: current trends in commodity science. Tom 2. Akademia Ekonomiczna Poznań, 2002, 635-639.
9. *Skibniewska K.A., Fornal L., Sobieszyński M.*: Uwalnianie wybranych składników mineralnych z chlebów wypieczonych z mąki o różnym wyciągu. V Krajowy Kongres Ekologiczny EKO-MED Tarnów, 1998, 93-96.
10. *Skibniewska K.A., Koziorok W., Fornal L., Markiewicz K.*: In vitro availability of minerals from oat products. *J. Sci. Food Agric.* 2002, 82, 1676-1681.
11. *Skibniewska K.A., Wieczorek J., Hiliński D.* 2004. Badanie uwalniania wybranych składników mineralnych z chleba wypieczonego z ciasta o przedłużonym czasie fermentacji. *J. Element.* 2004, 9, 759-765.
12. *Skibniewska K.A., Zakrzewski J., Bieniaszewski T.*: Uwalnianie magnezu, wapnia i fosforu z chleba wypieczonego z dodatkiem mąki pięciu odmian łubinu. IX Międzynarodowe Sympozjum „Magnez i inne biopierwiastki w organizmie i środowisku”. Wrocław, *J. Element.* 2003, 8(Supl.), 28-29.

JÓZEF SZKODA, JAN ŻMUDZKI, AGNIESZKA GRZEBALSKA

ŻELAZO W TKANKACH ZWIERZĄT I MLEKU

IRON IN ANIMAL TISSUES AND MILK

Zakład Farmakologii i Toksykologii
Państwowy Instytut Weterynaryjny – Państwowy Instytut Badawczy
24-100 Puławy, Al. Partyzantów 57
Kierownik: prof. dr hab. J. Żmudzki

Przeprowadzono badania zawartości żelaza w tkankach zwierząt rzeźnych (świń, bydła, kurcząt, dziczyzny, ryb) i mleku. Badania materiału zwierzęcego w okresie trzech lat (2001-2003) wykazały, że właściwości osobnicze i gatunkowe w zasadniczym stopniu wpływają na obecność tego pierwiastka w organizmie.

WSTĘP

Żelazo odgrywa podstawową rolę w procesach życiowych wielu organizmów. Pierwiastek ten wprowadzony do ustroju występuje głównie w połączeniu z transferyną. Część żelaza jest bezpośrednio wykorzystywana przez komórki układu erytroidnego do produkcji hemoglobiny. Żelazo wprowadzone do ustroju zostaje także zmagazynowane jako połączenie żelaza z ferrytyną w wątrobie, szpiku kostnym, śledzionie tworząc pulę żelaza zapasowego. Żelazo to pozostaje w dynamicznej równowadze z żelazem osoczym i ulega przekazaniu do osocza w zależności od potrzeb. Zarówno wchłanianie, jak i metaboliczna funkcja żelaza są powiązane z oddziaływaniem innych pierwiastków. Szczególnie antagonistyczne działanie wykazuje kadm, ołów, mangan, cynk. Objawy niedoboru żelaza występują często u ludzi i zwierząt i na ogół związane są z niską zawartością przyswajalnych form tego metalu w pożywieniu lub zaburzeniami w procesie jego wchłaniania. Najbardziej wrażliwe na niedobór tego pierwiastka są organizmy młode, zwłaszcza ciężarne. Depresja w metabolizmie żelaza u zwierząt powoduje anemię, upośledzenie rozwoju i wzmożoną podatność na choroby. Maksymalny tolerowany poziom żelaza w diecie dla świń określono na poziomie 3000 mg/kg, dla bydła i drobiu na poziomie około 1000 mg/kg [7, 8]. Z uwagi na niską toksyczność żelaza, dopuszczalna zawartość tego pierwiastka w tkankach zwierząt i żywności zwierzęcego pochodzenia nie jest limitowana. Biorąc pod uwagę ważną rolę, jaką odgrywa żelazo dla prawidłowego funkcjonowania organizmu człowieka i zwierząt w wielu badaniach określano jego zawartość [1-4]. Opisana praca stanowi kontynuację badań prowadzonych w ramach monitoringu nad zanieczyszczeniami chemicznymi tkanek zwierząt i żywności zwierzęcego pochodzenia.

MATERIAŁ I METODY

W latach 2001-2003 w ramach Monitoringu Jakości Gleb, Roślin, Produktów Rolniczych i Spożywczych zgodnie z zatwierdzonym każdego roku planem pobrano do badań próbki tkanek świń, bydła, kurcząt, zwierząt łownych (dziki i sarny), ryb hodowlanych (karpie, pstrągi) oraz mleka krowiego. Próbkę do badań pobierane były w 100 punktach (teren gminy), we wszystkich województwach proporcjonalnie do produkcji rolniczej na danym terenie.

Próbki do badań pobierali lekarze Inspekcji Weterynaryjnej zgodnie z opracowaną każdego roku instrukcją i dostarczali w stanie zamrożonym wraz ze świadectwem pochodzenia do laboratorium.

Żelazo w badanym materiale oznaczano metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu acetylenowo-powietrznym [5]. Procedurę poddano walidacji a jej wiarygodność sprawdzano w regularnej kontroli wewnątrzlaboratoryjnej z użyciem certyfikowanych materiałów referencyjnych (CRM) oraz w krajowych i międzynarodowych badaniach biegłości organizowanych przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Polsce; Laboratorium Referencyjne Unii Europejskiej (Community Reference Laboratory for residues at the Istituto Superiore di Sanita w Rzymie). Wyniki tych badań potwierdzają, że laboratorium dostarcza wiarygodnych wyników (wartości Z między +2 a -2).

WYNIKI

Wyniki badań zawartości żelaza w tkankach zwierząt i mleku zestawiono w tabeli I oraz na rycinach 1-3.

Badaniami w kierunku zawartości żelaza objęto próbki mięśni, wątrób i nerek pobrane od świń i bydła, zwierząt łownych, mięśnie i wątroby pobrane od kurcząt, mięśnie ryb oraz próbki mleka krowiego. Łącznie w okresie trzech lat badaniom poddano około 6500 próbek materiału zwierzęcego.

Najniższe stężenie żelaza stwierdzono w mleku krowim. Zarówno jego wartość średnia (0,32 mg/kg) jak i mediana (0,29 mg/kg) były wielokrotnie niższe od zawartości tego pierwiastka w pozostałych badanych tkankach.

Zawartość żelaza oznaczona w próbkach mięśni pobranych od różnych gatunków zwierząt (Tab. I) była na dość zróżnicowanym poziomie. Najbardziej zasobne w ten pierwiastek są mięśnie zwierząt łownych ($x = 29,60$ mg/kg) oraz mięśnie bydła ($x = 16,98$ mg/kg). Wielokrotnie niższe stężenia żelaza stwierdzono w mięśniach u pozostałych badanych gatunków zwierząt tj. kurcząt, ryb czy świń.

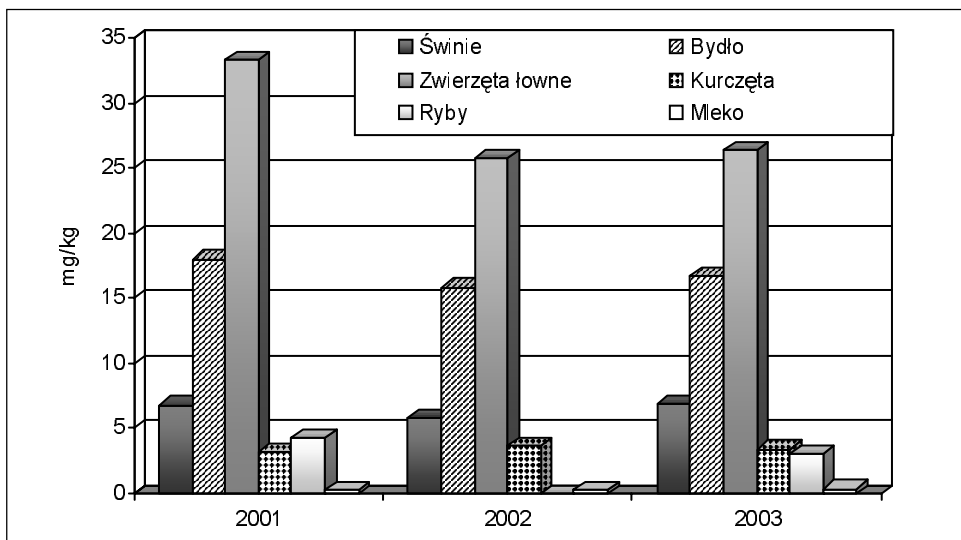
Średnie stężenia żelaza w wątróbach były znacznie wyższe od zawartości tego pierwiastka w mięśniach. Z analizy statystycznej wyników badań przedstawionych w tabeli I wynika, że u poszczególnych gatunków zwierząt zawartość żelaza kształtuje się na zbliżonym poziomie mimo dość znacznego rozrzutu wyników indywidualnych.

Wartości średnie żelaza oraz mediany w nerkach świń i bydła kształtowały się na zbliżonym poziomie (Tab. I) mimo dużego rozrzutu wyników jednostkowych. W nerkach świń wyniki indywidualne kształtowały się w zakresie od 7,28 do 218,09 mg/kg, zaś w nerkach bydła w zakresie od 10,70 do 306,21 mg/kg. Stężenia żelaza oznaczone w mleku oraz tkankach zwierząt (świń, bydła, kurcząt i ryb) w latach 2001-2003 tylko nieznacznie różniły się między sobą (Ryc. 1-3).

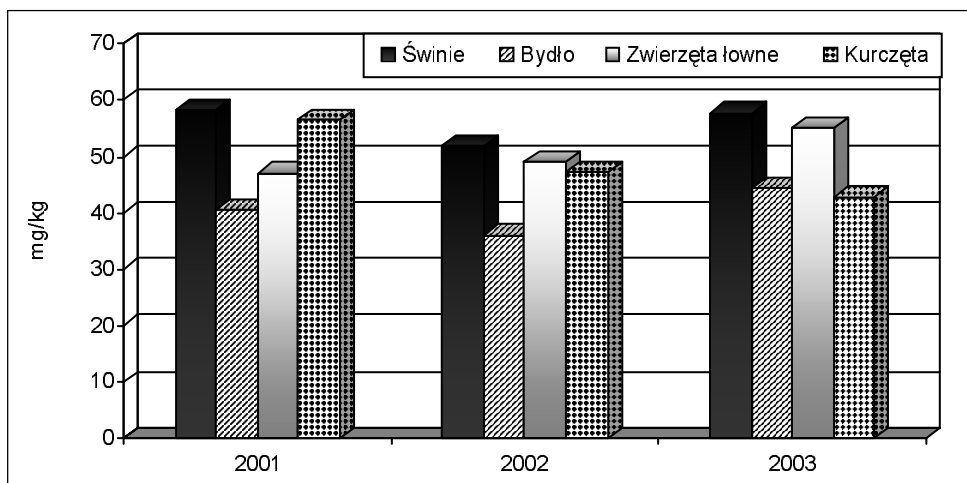
Najwyższe wartości żelaza podobnie jak to miało miejsce w przypadku badania mięśni i wątrób stwierdzono w nerkach zwierząt łownych. Wartość średnia tego pierwiastka oraz mediana wynosiły odpowiednio: 67,75 mg/kg oraz 54,67 mg/kg.

Tabela I. Zawartość żelaza w tkankach zwierząt i mleku w mg/kg
Iron concentration in animal tissues and milk, mg/kg

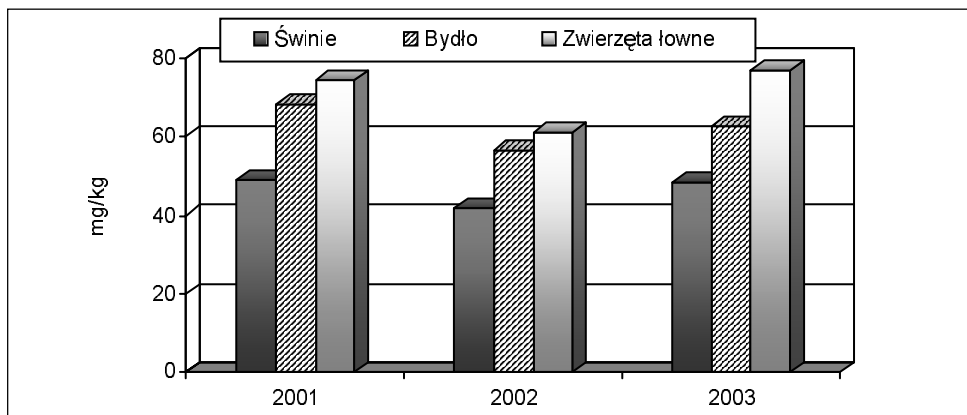
Rodzaj próbki	Liczba próbek	Średnia	Min. - Maks.	Mediana
Świnie				
mięśnie	584	6,15	0,86-26,50	5,28
wątroba	584	55,34	3,64-144,48	48,96
nerki	584	45,32	7,28-218,09	37,84
Bydło				
mięśnie	593	16,98	4,05-27,36	9,68
wątroba	593	38,33	12,00-97,60	32,77
nerki	593	45,32	10,70-306,21	40,06
Zwierzęta łowne				
mięśnie	374	29,60	5,15-70,08	23,04
wątroba	374	48,14	3,64-170,28	44,59
nerki	306	67,75	51,81-200,00	54,67
Kurczęta				
mięśnie	310	3,46	0,50-56,16	2,47
wątroba	310	51,93	1,97-101,04	43,05
Ryby				
mięśnie	223	5,64	2,20-13,73	3,26
Mleko	1105	0,32	0,50-2,38	0,29



Ryc. 1. Zawartość żelaza w mięśniach zwierząt i mleku w latach 2001-2003.
Content of iron in muscle animals and milk in the years of 2001-2003.



Ryc. 2. Zawartość żelaza w wątrobach zwierząt w latach 2001-2003.
Content of iron in liver animals in the years of 2001-2003.



Ryc. 3. Zawartość żelaza w nerkach zwierząt w latach 2001-2003.
Content of iron in kidney animals in the years of 2001-2003.

DYSKUSJA

Z uwagi na niską toksyczność żelaza, w polskich i międzynarodowych uregulowaniach prawnych, brak jest przepisów określających dopuszczalną zawartość tego pierwiastka w tkankach zwierząt i żywności zwierzęcego pochodzenia. Również w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 1 marca 2003 roku w sprawie dopuszczalnych zawartości substancji niepożądanych w paszach określono jedynie maksymalne dopuszczalne poziomy pierwiastków toksycznych tj. arsenu, ołowiu, rtęci i kadmu.

Z przedstawionych badań wynika, że właściwości osobnicze i gatunkowe, system chowu oraz sposób żywienia w zasadniczy sposób wpływają na poziom zawartości niezbędnych pierwiastków w organizmach zwierzęcych.

Do najuboższych w żelazo produktów zwierzęcych należy mleko. Średnia zawartość żelaza (0,32 mg/kg) oznaczona w latach 2001-2003 była blisko dwukrotnie niższa od wartości otrzymanej przez autorów w badaniach wcześniejszych [6]. Stężenia żelaza oznaczone w tkankach kurcząt mieściły się w zakresach uznawanych za fizjologiczne, jednak w mięśniach były one znacznie niższe niż u pozostałych badanych gatunków zwierząt. Z badań prowadzonych kilka lat temu wynika, że system chowu (przyzagrodowy czy fermowy) mogą w istotny sposób wpływać na zawartość żelaza w tkankach kurcząt a zwłaszcza w wątrobach [11]. W okresie tym autorzy prowadzili również badania w kierunku zawartości pierwiastków śladowych w tkankach świń i bydła. Opisane badania wykazały, że stężenie żelaza oznaczone w mięśniach świń było blisko trzykrotnie niższe niż wykazano to w badaniach wcześniejszych [10]. Natomiast stężenia żelaza w wątrobach i nerkach tych zwierząt były wyższe od wartości otrzymanych w tej pracy. Stężenia żelaza w tkankach bydła stwierdzone w tych badaniach były podobne do zawartości tego pierwiastka w badaniach prowadzonych przez Żmudzkiego i wsp. [9].

Przeprowadzone badania wskazują, że mięso i podroby należą do produktów o wysokiej zawartości żelaza. Zdaniem wielu autorów wchłanianie żelaza z ryb, mięsa i wątrób jest znacznie wyższe niż z produktów pochodzenia roślinnego. Dzielne zapotrzebowanie dorosłego człowieka (10-18 mg) może być w znacznym stopniu zaspakajane poprzez spożywanie pokarmów zawierających mięso i jego przetwory.

WNIOSKI

1. Stężenia żelaza w tkankach zwierząt i mleku należy uznać za fizjologiczne i niebudzące zastrzeżeń toksykologicznych.
2. Do najuboższych w żelazo produktów zwierzęcych należy mleko.
3. Przeprowadzone badania wykazały, że w tkankach zwierząt występują duże różnice osobnicze i gatunkowe w zawartości tego pierwiastka.

J. Szkoła, J. Żmudzki, A. Grzebalska

IRON IN ANIMAL TISSUES AND MILK

SUMMARY

In the years of 2001-2003, the content of iron in slaughtered animals and milk were monitored. Iron concentrations in muscle, liver and kidney from pigs, cattle and wild game; in muscle and livers from chicken; muscle from fishes and milk were determined by flame AAS using an air-acetylene flame in a Varian Atomic Absorption Spectrometer.

The monitoring study indicated that the mean content of iron in milk were generally low (mean – 0.32 mg/kg). The higher concentration of this element was found in animal muscles. The levels in muscle of pigs, chicken and fish were as follows: 6.15 mg/kg, 3.46 mg/kg and 3.32 mg/kg. Particularly higher concentration of iron was determined in muscle of cattle (mean – 16.98 mg/kg) and wild game (mean – 29.60 mg/kg). The concentrations of iron determined in the individual samples of liver and kidney in all examined animals were in wide range: in liver from 1.97 mg/kg to 170.28 mg/kg and in kidney from 7.28 mg/kg to 306.21 mg/kg.

PIŚMIENNICTWO

1. *Falandysz J.*: Some toxic and essential trace metals in cattle from the northern part of Poland. *Science of the Total Environment*. 1993, 136, 177-179.
2. Raport z badań monitoringowych nad jakością gleb, roślin, produktów rolniczych i spożywczych 2000 roku. Dom Wydawniczy ELIPSA, Warszawa 2001, 116-158.
3. *Reykdal O., Thorlacius A.*: Cadmium, mercury, iron, copper, manganese and zinc in the liver and kidney of the Icelandic lamb. *Food Addit. Contam.* 2001, 18, 960-969.
4. *Sola S., Martin B. and A.*: Essential elements (Mn, Fe, Cu, Zn) in pork and duck liver paste produced in Spain. *Food Addit. Contam.* 1997, 14, 135-141.
5. *Szkoda J., Żmudzki J.*: Oznaczanie miedzi, żelaza i cynku w materiale biologicznym. Instrukcja dla ZHW. Instytut Wet. Puławy, 1990.
6. *Szkoda J., Żmudzki J.*: Zawartość pierwiastków toksycznych w mleku krowim i serach. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1996, 29, 375-380.
7. The National Academy of Science, USA. Mineral Tolerance of Domestic Animals. Iron, 1980, 242-248.
8. *Underwood E. J.*: Trace Elements In Human And Animal Nutrition. Academic Press. New York and London, 1971, 14-50.
9. *Żmudzki J., Szkoda J., Juskiewicz T.*: Stężenia pierwiastków śladowych w tkankach bydła w Polsce. *Med. Wet.* 1991, 47, 413-416.
10. *Żmudzki J., Juskiewicz T., Szkoda J.*: Pierwiastki śladowe w tkankach świń w Polsce. *Med. Wet.* 1992, 48, 353-355.
11. *Żmudzki J., Szkoda J.*: Stężenie pierwiastków śladowych w tkankach kur przyzagrodowych i fermowych. *Med. Wet.* 1995, 51, 611-613.

ALINA GÓRSKA¹, KRYSTYNA OPRZĄDEK²

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA W MLEKU KROWIM Z REGIONU POŁUDNIOWEGO PODLASIA

IRON CONTENTS IN COW MILK FROM FARMS OF SOUTH PODLASIE REGION

¹Pracownia Oceny Surowców Pochodzenia Zwierzęcego
Akademia Podlaska
08-110 Siedlce, ul. Prusa 14

²Instytut Chemii
Akademia Podlaska
08-110 Siedlce, ul. 3 Maja 54

Oznaczono poziom żelaza w mleku krowim zbiorczym pochodzącym ze 100 gospodarstw indywidualnych położonych w dwóch regionach południowego Podlasia. Próbkę mleka zbiorczego pobierano z każdego gospodarstwa dwukrotnie, w okresie zimowym i letnim. Średnia zawartość żelaza w mleku określona dla całego materiału wynosiła 0,44 mg/kg świeżego produktu.

WSTĘP

Żelazo jest mikroelementem bardzo ważnym dla zdrowia człowieka. Jest pierwiastkiem niezbędnym do budowy czerwonych krwinek, bierze udział w przenoszeniu tlenu i oddychaniu komórkowym. Niewystarczająca podaż żelaza a także zaburzenia w procesie jego wchłaniania prowadzą do niedoboru tego pierwiastka u ludzi i zwierząt wywołując takie choroby jak niedokrwistość i białaczka. Nadmierne ilości żelaza mogą jednak również być niekorzystne dla zdrowia.

Źródłem żelaza w żywieniu są przede wszystkim różne gatunki mięsa i ryb. Mleko jest ubogim źródłem żelaza. Spożycie 1 dm³ mleka dostarcza około 4% zalecanego dziennego spożycia żelaza dla ludzi dorosłych [5]. Nadmierne ilości żelaza mogą przechodzić do mleka z niewłaściwie eksploatowanych naczyń, co ma miejsce podczas jego przechowywania lub transportu. Skażenie mleka żelazem wpływa jednak niekorzystnie na jego jakość i przydatność technologiczną. Żelazo bowiem katalizuje reakcje utleniania tłuszczu mlecznego, powodując niekorzystne zmiany chemiczne, a to z kolei wpływa na obniżenie wartości smakowych mleka i trwałość jego przetworów, szczególnie masła i proszku mlecznego. Ponadto żelazo łączy się z białkami mleka wytwarzając tzw. posmak metaliczny zarówno w mleku jak i produktach z niego otrzymywanych [2].

Celem badań było określenie zawartości żelaza w mleku krów utrzymywanych w gospodarstwach indywidualnych regionu południowego Podlasia w sezonie letnim i zimowym.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły próbki mleka z udoju całodobowego od krów hodowanych w gospodarstwach indywidualnych byłego województwa siedleckiego. Badaniami objęto 50 gospodarstw położonych z daleka od dróg szybkiego ruchu i nie narażonych na wpływy skażeń przemysłowych oraz 50 gospodarstw zlokalizowanych wzdłuż drogi szybkiego ruchu Siedlce – Warszawa. Próbkę mleka zbiorczego z każdego gospodarstwa pobierano dwukrotnie: w okresie zimowym i letnim. Łącznie pobrano 200 próbek mleka.

Mineralizację próbek mleka świeżego, po 2 równoległe próbki o masie 50,0 g, przeprowadzono w piecu elektrycznym w temp. 430-450°C, po czym popiół roztworzono w kwasie azotowym uzyskując roztwór o stężeniu 0,2 mol/l. Stężenia żelaza w roztworach oznaczano metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu acetylen-powietrze (FAAS). Poprawność metody sprawdzono analizując równoległe z próbkami badanymi certyfikowany materiał odniesienia, mleko w proszku CRM 063. Badanie odzysku przeprowadzono na próbkach mleka świeżego i uzyskano odzysk 96-102%. Wyniki oznaczeń poddano ocenie statystycznej stosując dwuczynnikową analizę wariancji, uwzględniającą wpływ sezonu i lokalizacji gospodarstwa na zawartość żelaza w mleku.

WYNIKI

Wyniki oznaczeń zawartości żelaza w badanym mleku przedstawiono w tabeli I. Średnia zawartość żelaza w mleku wynosiła 0,44 mg/kg. Wahania zawartości żelaza w pojedynczych próbach mleka mieściły się w zakresie od 0,21 do 1,75 mg/kg.

Tabela I. Zawartość żelaza w mleku surowym (mg/kg) w zależności od pory roku i lokalizacji gospodarstwa
Iron content in milk (mg/kg) in relation to the season and farm location

Rejon badań	Zima			Lato			Razem		
	n	$\bar{x}$	SD	n	$\bar{x}$	SD	n	$\bar{x}$	SD
Gospodarstwa I	50	0,45	0,29	50	0,47	0,59	100	0,46	0,29
Gospodarstwa II	49	0,40	0,34	51	0,44	0,61	100	0,42	0,56
Razem	99	0,42	0,31	101	0,45	0,60	200	0,44	0,44
Zakres				0,21 – 1,75					

I – gospodarstwo położone w pobliżu drogi

II – gospodarstwo położone z daleka od drogi

DYSKUSJA

Stwierdzony poziom żelaza w badanym mleku był niższy od poziomu żelaza w mleku zlewniowym (0,64 mg/l) z tego samego rejonu w roku 1994 [1]. Wyższy poziom żelaza

(0,62 mg/kg) stwierdzili także *Żmudzki i inni* [7] w mleku zbiorczym pochodzącym z gospodarstw w regionie zgorzelecko-bogatyńskim, oraz w próbkach mleka pobranych w zlewniach i mleczarniach z tych samych okolic: poziom żelaza mieścił się tam w granicach od 0,54 do 0,98 mg/kg. Znacznie wyższy poziom żelaza w mleku spożywczym pochodzącym ze sprzedaży detalicznej miasta Lublina stwierdzili *Popko i Popko* [3], wynosił on 7,57 mg/kg. Jak podają autorzy, może to świadczyć o znacznym zanieczyszczeniu mleka w toku procesu technologicznego.

Zbliżoną zawartość żelaza w mleku surowym do uzyskanej w niniejszych badaniach podają *Pijanowski* [2] oraz *Zapletal i Bonczar* [4] (odpowiednio 0,45 mg/l i 0,44 mg/l). Zakres zawartości żelaza w mleku z 19 zlewni podległych OSM w Krakowie, od 0,23 do 1,77 mg/kg, który uzyskali *Zapletal i Bonczar* [4] jest bardzo zbliżony do zakresu uzyskanego w tej pracy.

WNIOSKI

Średnia zawartość żelaza w mleku krów z gospodarstw indywidualnych południowego Podlasia 0,44 mg/kg. Nie stwierdzono wpływu sezonu ani miejsca pobrania próbek na poziom żelaza w mleku.

A. Górską, K. Oprządek

IRON CONTENTS IN COW MILK FROM FARMS OF SOUTH PODLASIE REGION

SUMMARY

The level of iron in 200 samples of cow milk from farms of south Podlasie region was determined. Flame AAS method was used to measure iron concentrations. The 063 CRM reference material was used to evaluate the analytical method. Iron contents in milk ranged from 0.21 to 1.75 mg/kg, average 0.44 mg/kg.

PIŚMIENNICTWO

1. *Górska A., Litwińczuk Z.*: Zawartość białka, tłuszczu i niektórych pierwiastków w mleku towarowym w różnych porach roku. Ann. UMCS, SEE Zoot. 1996, XIV, 7, 37-41.
2. *Pijanowski E.*: Zarys chemii i technologii mleczarstwa. T. I, PWR i L Warszawa, 1980, 107-112.
3. *Popko R., Popko H.*: Badania zawartości metali w mleku i przetworach mlecznych. Prz. Mlecz. 1994, 11, 272-275.
4. *Zapletal P., Bonczar G.*: Zawartość makro- i mikroelementów w mleku surowym skupowanym w rejonie Krakowa. Prz. Mlecz. 1993, 11, 298-300.
5. Mleczarstwo, zagadnienia wybrane. red. *Ziajka St.* ART Olsztyn, 1997, T1, 101-114.
6. *Żebrowska-Rasz H.*: Zanieczyszczenia chemiczne w tkankach zwierząt i żywności pochodzenia zwierzęcego. Prz. Hod. 1992, 10, 1-6.
7. *Żmudzki J., Juskiewicz T., Niewiadomska A., Szkoda J., Semeniuk St., Gołębiowski A., Szypczyński K.*: Chemiczne skażenia bydła, mleka i jaj w regionie zgorzelecko-bogatyńskim, Med. Wet. 1992, 48, 213-215.

ILONA MAŁUSZYŃSKA¹, TADEUSZ KOŚLA²

ŻELAZO W ŻÓŁTKACH JAJ KURZYCH Z RÓŻNYCH REJONÓW WOJEWÓDZTWA MAZOWIECKIEGO

IRON IN YOLK OF HENS EGGS FROM DIFFERENT REGIONS OF MAZOWIECKIE PROVINCE

¹Katedra Inżynierii Wodnej i Rekultywacji Środowiska
Wydział Inżynierii i Kształtowania Środowiska SGGW
02-776 Warszawa, ul. Nowoursynowska 159
e-mail: maluszynskai@alpha.sggw.waw.pl
Kierownik: prof. dr hab. S. Ignar

²Katedra Biologii Środowiska Zwierząt
Wydział Nauk o Zwierzętach SGGW
02-786 Warszawa, ul. Ciszewskiego 8
Kierownik Katedry: prof. dr hab. T. P. Żarski

Prezentowane rezultaty badań zawartości żelaza w żółtku jaj kurzych pochodzących z dwóch rejonów województwa mazowieckiego różniących się intensywnością działalności człowieka. Materiał badawczy stanowiły jaja od kur utrzymywanych w systemie chowu fermowego i przyzagrodowego.

WSTĘP

Jaja są dobrym źródłem łatwo przyswajalnego żelaza w diecie człowieka. System utrzymania kur ma wpływ na jakość jaj, dlatego szczególnie na terenach polegających pod wpływem antropopresji istnieje wyraźna potrzeba ich oceny. Źródłem żelaza dla ptactwa domowego jest głównie pasza. Jednak w chowie przyzagrodowym oprócz ziarna zbóż i wody żelazo w znacznym stopniu pobierane jest z roślin i gleby „podwórzowej”, natomiast w chowie fermowym prawie wyłącznie dostarczane jest ze ściśle normowaną paszą i wodą. Nasilenie czynników antropogenicznych (np. kwaśne deszcze, zakwaszone nawozy mineralne, nadmierny zrzut substancji organicznych) mogą w istotny sposób wpłynąć na zachowanie się żelaza w układzie gleba – roślina – zwierzę [4, 10, 12].

Żelazo jest ważnym składnikiem hemoglobiny, bierze udział w procesach oddychania komórkowego, jest aktywatorem i składnikiem enzymów, spełnia ważną rolę w odporności na choroby zakaźne [1, 8, 9].

W piśmiennictwie fachowym istnieje niewielka liczba publikacji dotyczących zawartości żelaza w treści jaj kurzych z uwzględnieniem różnego systemu chowu [3, 5, 6, 7, 13, 14], nieliczne z nich dotyczą żółtka. Zawartość żelaza w treści jaj uzyskanych z systemu

fermowego kształtuje się w świeżej masie na poziomie od 13,46 mg/kg [3] do 19,84 mg/kg [6]. W pracy *Żmudzkiego i Szkody* [14] wartości te są wyraźnie wyższe (107,25 mg/kg). Zawartość żelaza w jajach z chowu przyzagrodowego wynosi od 18,45 mg/kg [6] do 37,18 mg/kg [13]. Zdaniem *Belitza i Groscha* [2] żelazo w jajach kurzym znajduje się głównie w żółtku (72,00 mg/kg), a w białku występuje w niewielkich ilościach (2,00 mg/kg).

Celem pracy było określenie wpływu antropopresji oraz systemu chowu na zawartości żelaza w żółtku jaja kurzego.

MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły jaja kurze z dwóch rejonów województwa mazowieckiego (Nadarzyn, Węgrów) o różnej intensywności działalności człowieka. W obu rejonach kury utrzymywano w systemie chowu przyzagrodowego i fermowego. Rejon Nadarzyna znajduje się pod silnym wpływem antropopresji (sieć dróg o dużym nasileniu ruchu samochodowego, galwanizernia, sieć magazynów itp.), a rejon Węgrowska to teren typowo rolniczy odległy od tras ruchu, o cechach zbliżonych do naturalnego środowiska. Jaja pobrano dwukrotnie w czerwcu i wrześniu 2001 roku, po 30 sztuk z każdego terenu i systemu chowu. W sumie do badań użyto 240 jaj.

Żelazo badano w żółtku, którego 1g pobierano do mineralizacji w układzie zamkniętym, dodając 7 ml HNO_3 (cz.d.a. FLUKA) i 2 ml H_2O (dejonizowanej). Mineralizację prowadzono w czasie 27 minut w jednostanowiskowym mineralizatorze mikrofalowym firmy „Plazmatronika”. Procedura mineralizacji składała się z 4 etapów:

I – etap – czas: 3 min, moc 70%, P max. 20, P min. 17, Chłodzenie 0 min;

II – etap – czas: 5 min, moc 80%, P max. 30, P min. 27, Chłodzenie 0 min;

III – etap – czas: 5 min, moc 90%, P max. 38, P min. 35, Chłodzenie 0 min;

IV – etap – czas: 2 min, moc 100%, P max. 45, P min. 42, Chłodzenie 12 min.

Otrzymany mineralizat przynoszono wagowo do naczynia z HDPE uzupełniając go do 15 g wodą dejonizowaną. Równolegle wykonywano próbę odczynnikową (7 ml HNO_3 i 2 ml H_2O). Mineralizację mikrofalową przeprowadzono w Zakładzie Rekultywacji Terenów Zdegradowanych SGGW. Oznaczenie zawartości żelaza wykonano metodą płomieniową atomowej spektrometrii absorpcyjnej (FAAS) w Zakładzie Analiz Fizykochemicznym SGGW. Wyniki poddano analizie statystycznej za pomocą pakietu SATISTICA 6,0 PL stosując moduł Anova/Manova. Istotność różnic pomiędzy grupami określono za pomocą testu najmniejszej istotnej różnicy (NIR) przy poziomie istotności 0,05.

WYNIKI I DYKUSJA

W badaniu z czerwca 2001 zawartość żelaza nie wykazała istotnego zróżnicowania zależnie od rejonu badań i systemu chowu (Tabela I). Najwyższe zawartości żelaza w żółtku jaj stwierdzono w chowie przyzagrodowym z rejonu Węgrowska, ale niewiele mniej żelaza było w żółtku z chowu fermowego z rejonu Nadarzyna, istotnie mniej żelaza było w żółtku z chowu przyzagrodowego w Nadarzynie.

Zawartości żelaza w żółtku oznaczone we wrześniu 2001 roku różniły się istotnie w zależności od systemu chowu i w chowie przyzagrodowym obu rejonów były wyższe niż w chowie fermowym. Średnie arytmetyczne i mediany zawartości żelaza, w systemie fermowym niezależnie od terminu pobrania kształtowały się na podobnym poziomie. Porównując zawartości żelaza w żółtku w obu pobraniach można zaobserwować wyraźną różnicę w chowie przyzagrodowym z Nadarzyna. Niezrozumiale niska jest zawartość żelaza w żółtku jaj pobranych w czerwcu. Zwłaszcza, że wynik ten nie jest powodowany zawartością

Tabela I. Zawartość żelaza w żółtku jaj kurzych (mg/kg świeżej masy)
Iron content in yolk of hen eggs (mg/kg fresh matter)

Opis próbek	Wskaźniki	06.2001	09.2001
Teren podlegający antropopresji			
1A. Nadarzyn chów przysagrodowy	n Średnia SD Q ₂₅ Mediana Q ₇₅ Min. - max.	30 51,92 b 6,21 45,97 51,14 55,95 42,34 - 64,04	30 62,06 a 9,09 56,37 58,77 67,80 45,42 - 84,58
1B. Nadarzyn chów fermowy	n Średnia SD Q ₂₅ Mediana Q ₇₅ Min. - max.	30 56,19 a 10,94 46,06 55,61 64,08 35,95 - 76,59	30 55,45 b 7,32 52,29 55,48 58,98 41,96 - 74,67
Teren w niewielkim stopniu podlegający antropopresji			
2A. Węgrów chów przysagrodowy	n Średnia SD Q ₂₅ Mediana Q ₇₅ Min. - max.	30 57,26 a 6,87 54,17 56,20 60,49 39,54 - 71,25	30 60,67 a 10,21 53,11 59,51 66,92 40,21 - 82,17
2B. Węgrów chów fermowy	n Średnia SD Q ₂₅ Mediana Q ₇₅ Min. - max.	30 53,46 ab 6,77 49,14 52,72 58,26 40,06 - 64,92	30 53,05 b 8,46 47,87 54,56 59,17 34,40 - 68,73

n – liczba próbek, SD – odchylenie standardowe, Q₂₅ – kwartył 25%, Q₇₅ – kwartył 75%

a, b – istotność różnic między grupami w pobraniu przy $p \leq 0,05$

żelaza w kilku badanych próbkach, ale zawartością niższą w całej badanej grupie jaj, na co wskazuje standardowe odchylenie (niskie), mediana i kwartyle.

Porównując uzyskane zawartości żelaza z danymi *Belitza* i *Groscha* [2] należy stwierdzić, iż tylko w nielicznych próbkach zawartość żelaza w żółtku przekraczała 72,00 mg/kg świeżej masy, podaną przez tych autorów jako normę zawartości dla żółtka jaj. Polskie ustawodawstwo [11] nie normuje zawartości żelaza w treści jaja.

W przypadku żelaza nie można stwierdzić jednoznacznie wpływu antropopresji na zawartość tego pierwiastka w żółtku jaja kurzego, jednakże różnice zawartości żelaza w jajach pochodzących z obu systemów chowu wskazują na wpływ żywienia, dlatego istnieje potrzeba dalszych badań na terenach podlegających antropopresji.

WNIOSKI

1. Wykazano wpływ systemu chowu na zróżnicowanie zawartości żelaza w żółtku jaja kurzego. Zawartość żelaza była wyższa w żółtku jaj z chowu przyzagrodowego w stosunku do chowu fermowego.
2. W jajach z chowu przyzagrodowego stwierdzono wyższe zawartości żelaza w pobraniu wrześniowym w stosunku do pobrania czerwcowego.
3. Przeprowadzone badania nie dają jednoznacznej odpowiedzi, czy istnieje wpływ antropopresji na zawartość żelaza w jajach kurzych.

I. Małuszyńska, T. Kośla

IRON IN YOLK OF HENS EGGS FROM DIFFERENT REGIONS OF MAZOWIECKIE PROVINCE

SUMMARY

The paper presents the results of investigations on the iron contents in yolk of hen eggs originating from anthropogenically differentiated regions (Nadarzyn, Węgrów) of the Mazowieckie province. The work aimed at evaluating the effect of anthropopression and the system of poultry husbandry on the iron content in the hen egg yolk. The investigation material included eggs from hens kept in hen farms or individual farmyards. Eggs were collected twice in June and September 2001, 30 eggs from each region and each system of husbandry, all together 240 eggs were subjected to analysis. The samples were subjected to microwave mineralization. The determination of iron content was done using the method of flame atomic absorption spectrophotometry (FAAS). Results were statistically analysed with the STATISTICA 6.0 PL pack. The differences in iron content in the hen egg depending on the system of husbandry was demonstrated. With the exception of one case, the content of iron was higher in the egg yolk obtained from the individual farmyards as compared to the farm bred hens. In the eggs obtained from the farmyard breeding higher iron contents were observed in eggs collected in September as compared to those from June. On the basis of the performed investigations on the iron content in the yolk of hen egg the effect of anthropopression on that element content can not be explicitly stated.

PIŚMIENNICTWO

1. *Bednarek D., Kondracki M.*: Biopierwiastki a odporność zwierząt w: Wpływ ksenobiotyków na układ odpornościowy. (red.) A.K. Siwicki. Wyd. Instytutu Rybactwa Śródlądowego. Olsztyn. 1997, 85-94.
2. *Belitz H. D., Grosch W.*: Lehrbuch der Lebensmittelchemie. Berlin. Springer Verlag. 1992, 379.
3. *Buliński R., Bloniarz J.*: Badania zawartości niektórych pierwiastków śladowych w produktach spożywczych krajowego pochodzenia. Cz. 13. Zawartość kadmu, ołowiu, chromu, cynku, miedzi, kobaltu, niklu, manganu i żelaza w jajach kurzych. Brom. Chem. Toksykol. 1992, 26, 277-282.

4. *Dobrzański Z.*: Podstawowe zasady produkcji jaj. w: Jajczarstwo. Nauka. Technologia. Praktyka. (red.) T. Trziszka. Wyd. AR Wrocław 2000.
5. *Dobrzański Z., Górecka H., Kołacz R., Górecki H.*: Wpływ skażenia środowiska na zawartość metali ciężkich u kur nieśnych. Zesz. Nauk Przegł. Hod. 1993, 8, 353-357.
6. *Dobrzański Z., Górecka H., Trziszka T., Górecki H.*: Concentration of macro-and microelements in the eggs of hens housed in three different systems. Proc. VIII Europ. Symp. WPSA. Sept. Bolonia. 1999, 2, 283-287.
7. *Falandysz J., Kotecka W.*: Stężenia metali w wybranych produktach spożywczych Trójmiasta. Brom. Chem. Toksykol. 1993, 26 (2), 143-144.
8. *Jurczyk K.*: Rola żelaza w chorobach wątroby. Postępy Nauk Medycznych 1.
<http://www.borgis.pl/czytelnia/pnm/2000/01/07.php>
9. *Kleczkowski M., Kluciński W., Sikora J., Kasztelan R.*: Rola wybranych składników mineralnych w procesach oksydacyjnych organizmu. Med. Wet. 2004, 60 (3), 242-245.
10. *Kupczyński R.*: Żelazo w środowisku i w żywieniu drobiu. Polskie Drobiarstwo. 1997, 8, 43-45.
11. Rozporządzenie Ministra Zdrowia w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności [z dnia 13 stycznia 2003 roku (Dz. U. z 2003 r. Nr 37 poz. 326)].
12. *Żródlowski Z., Celej A., Czepiel K.*: Zawartość niektórych metali ciężkich w jajach kurzych. Zesz. Nauk. AR Kraków. 290. Technologia Żywności. 1994, 6, 231-238.
13. *Żmudzki J., Juskiewicz T., Niewiadowska A., Szkoda J., Semieniuk S., Gołębiowski A., Szypczyński K.*: Chemiczne skażenia bydła, mleka i jaj w rejonie zgorzelecko-bogatyńskim. Medycyna Wet. 1992, 48 (5), 213-215.
14. *Żmudzki J., Szkoda J.*: Zawartość pierwiastków śladowych w jajach kurzych w Polsce. Brom. Chem. Toksykol. 1996, 29 (1), 55-57.

DOROTA KANONIUK¹, WIESŁAW PODGÓRSKI¹, ANETA UNKIEWICZ-WINIARCZYK²

ZAWARTOŚĆ Ca, Mg, Fe i Cd W MIODACH NEKTAROWYCH I SPADZIOWYCH Z TERENÓW NIEZURBANIZOWANYCH I ZURBANIZOWANYCH

CONTENT OF Ca, MG, Fe AND Cd IN NECTAROUS AND HONEYDEW HONEYS
FROM NON-URBANIZED AND URBANIZED AREAS

¹Katedra Higieny Zwierząt i Środowiska
Wydział Biologii i Hodowli Zwierząt AR
20-950 Lublin, ul. Akademicka 13
Kierownik: prof. dr hab. *L. Saba*

²Zakład Fizjologii Zwierząt
Instytut Biologii UMCS
20-033 Lublin, ul. Akademicka 19
Kierownik: dr hab. *P. Wlaź*

Zawartości Ca, Mg, Fe i Cd w dwóch rodzajach miodu, nektarowym i spadziowym, pochodzących z terenów niezurbanizowanych i zurbanizowanych były mało zróżnicowane. Jedynie ilości Cd w miodach z terenów miejskich wskazują na wpływ zanieczyszczenia środowiska.

WSTĘP

Miód jest produktem spożywczym o dużej wartości odżywczej i leczniczej, ponieważ zawiera wiele cennych składników, w tym makro- i mikroelementy [3-5].

Zawartość mikroelementów jest uzależniona od rodzaju miodu i okresu zbioru oraz od rejonu jego pochodzenia [2, 6, 7]. Niewiele uwagi poświęcono natomiast ustaleniu, czy powyższe zależności dotyczą makroelementów i żelaza. Dlatego celem pracy było określenie zawartości Ca, Mg i Fe w dwóch rodzajach miodów – nektarowym i spadziowym – pochodzących z terenów niezurbanizowanych i zurbanizowanych. Ponadto oznaczono zawartość Cd, mogącą stanowić wskaźnik stopnia zanieczyszczenia środowiska.

MATERIAŁ I METODY

Próbki miodów pochodziły z pasiek znajdujących się w miejscowościach na terenach niezurbanizowanych (okolice Puszczy Boreckiej, Solskiej i Piskiej, dolina Biebrzy, Roztocze, Bieszczady, Beskid Sąddecki) i zurbanizowanych (okolice Elbląga, Kielc, województwo lubelskie, Pogórze Przemyskie).

Ogółem pobrano 94 próbki (41 próbek miodu spadziowego – spadź iglasta i liściasta i 53 nektarowego-lipowy, gryczany, wrzosowy i wielokwiatowy).

Zawartości Ca, Mg i Fe oznaczono metodą ASA. Zawartość Cd oznaczono metodą odwróconej woltamperometrii przy użyciu mikroelektrody rtęciowej aparatem typu 746 VA TRACE ANALYZER firmy Methrom. Metody zostały zwalidowane w warunkach laboratorium.

Weryfikację istotności różnic między średnimi przeprowadzono z wykorzystaniem analizy wariancji według modelu, wykorzystując procedurę GLM pakietu statystycznego SAS.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość wapnia była wyraźnie wyższa w miodach nektarowych, natomiast wyższa zawartość magnezu charakteryzowała miody spadziowe. Prawdopodobnie ta dotyczyła zarówno miodów z terenów niezurbanizowanych, jak i zurbanizowanych (Tabela I). Uzyskane średnie zawartości Ca w miodach nektarowych mieszczą się w zakresie podanym w piśmiennictwie [11], od 36 do 50 mg/kg. Średnie zawartości Ca w miodach spadziowych są nieco niższe aniżeli w nektarowych i zbliżone do wartości podanej przez Urena i wsp. [12] – 28,5 mg/kg.

Zawartość magnezu w badanych miodach była niższa od średniej podanej w piśmiennictwie [11] – 55 mg/kg oraz od podanej przez Urena i wsp. [12] dla miodów spadziowych – 55,0 mg/kg. Zawartość żelaza w różnych rodzajach miodu kształtowała się odmiennie w zależności od rejonu jego pochodzenia. Na terenach niezurbanizowanych wyższą zawartością Fe cechowały się miody nektarowe, a na obszarach zurbanizowanych spadziowe (Tabela I). Uzyskane wartości nie odbiegają od podawanych w piśmiennictwie [7, 12]. Różnice w zawartości omówionych powyżej pierwiastków były statystycznie nieistotne.

Poziom Cd był istotnie wyższy w miodach spadziowych aniżeli w nektarowych, oraz istotnie wyższy w obu rodzajach miodów na terenach zurbanizowanych (Tabela I). Według

Tabela I. Zawartości Ca, Mg, Fe i Cd w miodach nektarowych i spadziowych^a
Contents of Ca, Mg, Fe and Cd in nectarous and honeydew honeys^a

Pierwiastek	Rodzaj miodu	Teren niezurbanizowany		Teren zurbanizowany	
		x ± SE	Zakres	x ± SE	Zakres
Ca	spadziowy	22 ± 18	3 – 65	22 ± 20	0,4 – 47
	nektarowy	41 ± 48	4 – 209	37 ± 35	1 – 101
Mg	spadziowy	36 ± 23	2 – 94	44 ± 41	5 – 125
	nektarowy	28 ± 19	1 – 67	28 ± 17	1 – 73
Fe	spadziowy	20 ± 14	0,7 – 64	30 ± 16	9 – 55
	nektarowy	36 ± 43	4 – 197	22 ± 18	4 – 77
Cd	spadziowy	0,189 ± 0,071	0,05 – 0,379	0,222 ± 0,07	0,121 – 0,341
	nektarowy	0,151 ± 0,056	0,07 – 0,290	0,176 ± 0,06	0,084 – 0,334

^a Zawartości Ca, Mg, Fe podano w mg/kg, zawartość Cd – w µg/kg

^a Contents of Ca, Mg and Fe are given in mg/kg, content of Cd – in µg/kg

Rozporządzenia Ministra Zdrowia [9], dopuszczalna zawartość kadmu w miodzie wynosi 0,03 mg/kg. Przyjmując średnią zawartość wody w miodzie jako 20% można uznać, że w przeliczeniu zawartość tego pierwiastka w suchej masie nie powinna przekraczać 0,0375 mg/kg. W porównaniu z tymi wartościami zawartość kadmu w badanych miodach była bardzo niska – od 0,00005 do 0,000379 mg/kg. *Lipińska i Zalewski* [7] podają zawartość Cd 0,002 mg/kg w przypadku miodu lipowego, 0,022 mg/kg dla miodu akacjowego i 0,005 mg/kg dla wrzosowego. *Dobrzański i wsp.* [1] przy użyciu spektrometrii plazmowej (ICP), ustalili średnią zawartość kadmu na 0,043 mg/kg. *Gajewska i wsp.* [2] podają dla miodów krajowych i importowanych zakresy odpowiednio od 0,00 do 0,02 mg/kg ze średnią 0,004 mg/kg i od 0,00 do 2,60 mg/kg; ze średnią 0,26 mg/kg, a *Sanna i wsp.* [10] od 0,012 do 0,274 mg/kg. *Roman* [8] stwierdził, że zawartość Cd w rejonie rolniczo-leśnym była wyższa (0,05 mg/kg) niż w rejonie położonym w pobliżu lotniska (0,03 mg/kg). Autor tłumaczy to dużą podażą tego pierwiastka do środowiska z nawozami i środkami ochrony roślin.

WNIOSKI

Zanieczyszczenie środowiska na terenach zurbanizowanych nie wpłynęło istotnie na zawartości Ca, Mg i Fe, spowodowało natomiast zwiększenie w zawartości Cd w obu rodzajach miodu.

D. Kanoniuk, W. Podgórski, A. Unkiewicz-Winiarczyk

CONTENT OF Ca, Mg, Fe AND Cd IN NECTAROUS AND HONEYDEW HONEYS FROM NON-URBANIZED AND URBANIZED AREAS

SUMMARY

Contents of Ca, Mg, and Fe in two types of honeys, nectarous and honeydew, collected from non-urbanized and urbanized areas were investigated. Also the Cd content, as a marker of the environmental contamination was determined.

The Ca concentration of was higher in nectarous honeys than in honeydew, whereas a higher content of Mg was in honeydew honey. This difference concerned both kinds of honeys from non-urbanized areas as well as honeys from urbanized areas.

The Fe content in honeys varied depending on the regions. In non-urbanized areas a higher content of Fe was in nectarous honeys, and from urbanized areas – in honeydew honeys. The level of Cd was significantly higher in honeydew honeys than in nectarous, and also significantly higher in both kinds of honeys from urbanized areas.

Greater pollution of the environment in urbanized areas did not have significant influence on the Ca, Mg and Fe contents, but did affect the content of Cd.

PIŚMIENNICTWO

1. *Dobrzański Z., Roman A., Górecka H., Kolacz R.*: Zawartość pierwiastków szkodliwych oraz makro- i mikroelementów w miodach pszczelich z rejonów skażeń przemysłowych. *Bromat.Chem.Toksykol.* 1994, 27, 157-160.
2. *Gajewska R., Nabrzyski M., Gajek O.*: Zawartość metali śladowych w miodzie pszczelim. *Bromat. Chem. Toksykol.* 1984, 27, 259-260.

3. *Holderna-Kędzia E.*: Charakterystyka miodu gryczanego. *Pszczelarstwo* 2001, 52, 6.
4. *Holderna-Kędzia E.*: Charakterystyka miodu wrzosowego. *Pszczelarstwo* 2001, 52, 10.
5. *Holderna-Kędzia E.*: Charakterystyka ogólna miodów odmianowych. *Pszczelarstwo* 2001, 52, 7-8.
6. *Kraczkowski H., Kraczkowska J.*: Występowanie manganu, cynku kobaltu, magnezu i fosforu w miodach odmianowych gryczanym i rzepakowym z terenów środkowowschodniej Polski. *Biul. Lub. Tow. Nauk Biol.* 1982, 24, 3-8.
7. *Lipińska J., Zalewski W.*: Zawartość w produktach pszczelich mikroelementów oraz pierwiastków szkodliwych dla zdrowia człowieka. *Pszczeln. Zesz. Nauk.* 1989, 33, 113-120.
8. *Roman A.*: Wpływ stanu toksykologicznego miodu na poziom kumulacji wybranych pierwiastków śladowych w organizmie pszczoły miodnej (*Apis mellifera* L.). *Acta Agrophysica* 2003, 1, 295-300.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia. Dz.U. Nr 37, 2003, poz. 326.
10. *Sanna G., Pilo M.I., Piu P.C., Tapparo A., Seeber R.*: Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. *Anal. Chim. Acta* 2000, 415, 165-173.
11. Towaroznawstwo produktów spożywczych (*A. Lempka* red.), Warszawa 1970.
12. *Uren A., Serifoglu A., Sarikahya Y.*: Distribution of elements in honeys and effect of a thermo-electric power plant on the element contents. *Food Chem.* 1998, 61, 185-190.

ALEKSANDRA WILCZYŃSKA, PIOTR PRZYBYŁOWSKI, EWA STASIUK

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA W MIODACH PSZCZELICH

CONTENT OF IRON IN BEE HONEY

Katedra Towaroznawstwa i Ładunkoznawstwa
Akademia Morska
ul. Morska 83, 81-225 Gdynia
e-mail: alexw@am.gdynia.pl
Kierownik: prof. dr hab. P. Przybyłowski

Metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej oznaczono zawartość żelaza w 176 próbkach miodów najczęściej spotykanych odmian, pochodzących z różnych rejonów Polski (Pomorza, Śląska, Kujaw, Lubelszczyzny, Małopolski i Wielkopolski).

WSTĘP

Mikroelementy są składnikami niezbędnymi do prawidłowego przebiegu procesów życiowych. W miodach znajdują się wszystkie podstawowe składniki mineralne. Według różnych autorów ich średnia zawartość waha się w granicach od 0,02 do 1,03%, przy czym najmniej związków mineralnych zawierają miody nektarowe (0,05-0,50%), a najwięcej spadziowe (0,32-1,0%). Wśród miodów nektarowych najbogatszy w składniki mineralne jest miód wrzosowy, najuboższymi miodami są natomiast rzepakowy i akacjowy. Związki mineralne przechodzą do miodów głównie z surowców miodowych – nektaru i spadzi. Popiół uzyskany po spopieleniu miodu ma odczyn alkaliczny i zawiera głównie tlenki potasu (ok. 50%), fosforu (ok. 20%), wapnia i sodu. W miodach wykryto też śladowe ilości żelaza, miedzi, jodu, cynku, manganu, srebra, chromu, molibdenu, kobaltu i innych pierwiastków. Łącznie w miodach wykryto 49 pierwiastków.

Sole mineralne występujące w miodach wpływają na ich wartość odżywczą i zdrowotną i w znacznym stopniu mogą przyczyniać się do uzupełnienia niedoborów niektórych pierwiastków w diecie człowieka, dotyczy to zwłaszcza żelaza i manganu. Zawarte w miodach pierwiastki – żelazo i mangan, przy odpowiednio dużym spożyciu miodu, mogą pokrywać prawie połowę dziennego zapotrzebowania dorosłego człowieka. Żelazo pochodzące z miodu między innymi zapobiega anemii, w 62,5% jest wykorzystywane do regeneracji hemoglobiny [3, 4].

Prawodawstwo polskie nie normuje dopuszczalnej zawartości żelaza w miodach pszczelich, podobnie jak nie normuje zawartości żelaza w innych środkach spożywczych. Dziennego zapotrzebowanie organizmu człowieka na żelazo wynosi od 10 do 18 mg, a u kobiet

w ciąży i przy niektórych chorobach może być większe. Pobieranie żelaza z pożywieniem odpowiada na ogół tej wartości, ale wchłanianie może być niewystarczające [6]. Stąd też ważne jest poszukiwanie produktów, które są źródłem łatwo przyswajalnego żelaza.

Ze względu na małą liczbę opracowań dotyczących zawartości niektórych pierwiastków w miodach podjęto badania, których celem było określenie między innymi zawartości żelaza w różnych odmianach miodów.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiło 176 próbek miodów różnych odmian: lipowej, rzepakowej, gryczanej, wrzosowej, wielokwiatowej, spadziowej i nektarowo-spadziowej. Miody pochodziły z różnych rejonów Polski, m/in. Pomorza, Kujaw, Lubelszczyzny, Śląska, Małopolski i Wielkopolski. Miody pozyskiwane bezpośrednio od pszczelarzy nie były poddawane zabiegom standaryzacji.

Zawartość żelaza w badanych próbkach oznaczono metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) po uprzedniej mineralizacji próbek na mokro w piecu mikrofalowym MARS 5X. Do mineralizacji próbek odważano 1 g miodu z dokładnością do 0,001 g bezpośrednio do naczynia XP-1500. Dodawano 7,5 cm³ wody redestylowanej i 1,5 cm³ kwasu azotowego (c≥ 69,5%). Zawartość tygla mineralizowano w warunkach temp. 240°C i ciśnienia 150 psi (~1 MPa). Podczas mineralizacji stopniowo zwiększano moc mikrofal od 600W do 1200W. Po mineralizacji zawartość naczynia przenoszono ilościowo do kolby miarowej o pojemności 50 cm³, uzupełniano wodą do kreski.

W celu sprawdzenia precyzji i dokładności metody stosowano certyfikowane materiały odniesienia BCR-189 (mąka pełnoziarnista) i ARC/CL (marchew). Laboratorium brało także udział w badaniach porównawczych biegłości IMEP 19 i IMEP 20.

WYNIKI I OMÓWIENIE

Zawartości żelaza w poszczególnych odmianach miodów przedstawiono w tabeli I. Spośród badanych próbek śladowe ilości żelaza (<0,1 mg/kg) stwierdzono w 1 próbce miodu nektarowego wielokwiatowego, w 1 próbce miodu nektarowego gryczanego oraz w 1 próbce miodu nektarowego rzepakowego. Średnia zawartość żelaza we wszystkich analizowanych miodach wyniosła 7,65 mg/kg. Jak wynika z danych tabeli I, największą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w miodach spadziowych ze spadzi iglastej, średnio 9,36 mg/kg, najmniejszą zaś w miodach nektarowych wielokwiatowych – 6,27 mg/kg. Wśród miodów nektarowych największą zawartością żelaza charakteryzowały się miody akacjowe i gryczane.

W dostępnej literaturze niewiele jest danych dotyczących oznaczania zawartości żelaza w miodzie pszczelim. *Lipińska* i in. [8] badając 31 próbek miodów różnych odmian stwierdzili, że średnie zawartości żelaza wahały się w granicach od 8,4 mg/kg w miodach lipowych i spadziowych do 17,4 mg/kg w miodach nektarowo-spadziowych. *Międzobrodzka* i in. [7] analizując zawartość żelaza w 39 próbkach miodów stwierdzili, iż średnie zawartości tego pierwiastka wynosiły od 9 mg/kg w miodach wielokwiatowych i nektarowo-spadziowych do 19 mg/kg w miodach spadziowych. Według *Bulińskiego* i in. [1] średnie zawartości żelaza wahały się w granicach od 2,30 do 9,46 mg/kg, przy czym najwięcej żelaza zawierały miody nektarowo-spadziowe. *Gliński* i in. [5] stwierdzili, że średnia zawartość żelaza w polskich miodach wynosiła 5,82 mg/kg.

Tabela I. Średnia zawartość żelaza w poszczególnych odmianach miodów [mg/kg]
Average content of iron in particular honey grade [mg/kg]

Odmiana	n	$\bar{X} \pm s_d$	Zakres
NA	11	9,10 $\pm$ 5,35	0,96-20,44
NG	21	8,15 $\pm$ 5,00	0,1-17,4
NKw	48	6,27 $\pm$ 3,94	0,1-16,79
NL	16	8,12 $\pm$ 6,21	1,64-23,2
NR	30	7,04 $\pm$ 5,00	0,1-18,12
NS	10	7,01 $\pm$ 4,44	2,66-16,17
NW	10	7,66 $\pm$ 3,97	3,1-14,6
SI	24	9,36 $\pm$ 5,88	2,99-28,96
SL	4	8,03 $\pm$ 8,19	1,5-20,3
Ogółem	176	7,65 $\pm$ 5,67	0,1-28,96

Oznaczone w niniejszej pracy ilości żelaza są więc porównywalne z wartościami stwierdzonymi przez innych badaczy i potwierdzają tezę, że więcej żelaza zawierają miody ciemne. Uzyskane wyniki były nieco wyższe niż te podawane w piśmiennictwie zagranicznym. Jako ciekawsze można przytoczyć wyniki uzyskane przez *Yilmaz* i in. [9] i *Conti* [2], według których średnie zawartości żelaza wynosiły odpowiednio 6,6 i 4,51 mg/kg.

WNIOSKI

1. Najwięcej żelaza zawierały miody ciemne: spadziowe ze spadzi iglastej, a z miodów nektarowych miody akacjowe.
2. Miód może być produktem spożywczym stanowiącym istotne źródło łatwo przyswajalnego żelaza.

A. Wilczyńska, P. Przybyłowski, E. Stasiuk

CONTENT OF IRON IN BEE HONEY

SUMMARY

The contents of iron were determined in 176 samples of particular bee honey grades coming from different regions of Poland. Concentrations of iron were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), after the mineralization in microwave oven MARS 5X.

The average values for iron was 7.65 mg/kg. More iron was found in dark honeys: honeydew honeys (9.36 mg/kg), and less in multifloral honeys (6.27 mg/kg). The determined values were comparable with those reported by others authors.

PIŚMIENNICTWO

1. *Buliński R., Wyszogrodzka-Koma I., Marzec Z.*: Badanie zawartości niektórych pierwiastków śladowych w produktach pszczelich krajowego pochodzenia. *Brom. Chem. Toksykol.* 1995, XXVIII, 151-154.
2. *Conti M.E.*: Lazio region (central Italy) honeys: a survey of mineral content and typical quality parameters. *Food Control* 2000,11, 459-463.
3. *Gala J.*: Miód i produkty pszczele w profilaktyce i leczeniu. Intermedlex, Kraków, 1994.
4. *Gala J.*: Od A do Z o miodzie. *Zdrowa Żywność* 1994, 25-27.
5. *Gliński Z., Wierciński J., Kauko L., Stark J., Gacek G.*: Elemental content of honeys from Poland and Finland. *Annales Univ. Mariae Curie- Skłodowska, Lublin* 1991, XLVI, 2, 7-15.
6. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa, 1999, 329-336.
7. *Międzobrodzka A., Heród T., Pawlus S.*: Zawartość niektórych metali śladowych w odmianowych miodach pszczelich. *Pszczelnicze Zeszyty Naukowe* 1987, XXXI, 207-211.
8. *Lipińska J., Zalewski W.*: Zawartość w produktach pszczelich mikroelementów oraz pierwiastków szkodliwych dla zdrowia. *Pszczelnicze Zeszyty Naukowe* 1987, XXXIII, 113-120.
9. *Yilmaz H., Yavuz O.*: Content of some trace metals in honey from south-eastern Anatolia. *Food Chemistry* 1999, 65, 475-476.

JOANNA PODLASIŃSKA, ZDZISŁAW ZABŁOCKI, MARIOLA MRÓZ, TERESA KUCHARSKA

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA I MANGANU W GRZYBACH DZIKO ROSNĄCYCH W REJONIE NADLEŚNICTWA LIPKA

IRON AND MANGANESE CONTENT IN WILD MUSHROOMS AT THE AREA OF FOREST INSPECTORATE LIPKA

Katedra Ochrony i Kształtowania Środowiska,
Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa,
Akademia Rolnicza w Szczecinie
71-434 Szczecin, ul. Słowackiego 17
e-mail: jpodlasinska@agro.ar.szczecin.pl
e-mail: zzablocki@agro.ar.szczecin.pl
Kierownik: prof. dr hab. Z. Zabłocki

Oznaczono zawartość żelaza i manganu (metodą ASA) w kapeluszach i trzonach wybranych gatunków grzybów wielkoowocnikowych z rodzaju: maślak, podgrzybek, borowik, koźlarz, gołąbek, krowiak oraz muchomor. Grzyby zebrano w latach 2002 i 2003 z terenu Nadleśnictwa Lipka.

WSTĘP

Owocniki grzybów mogą być bioindykatorami przydatnymi w monitorowaniu stopnia skażenia gleb. Jedynym źródłem metali dla owocnika jest praktycznie tylko substrat, w którym rozwija się grzybnia. Bardzo często stężenia określonych metali i metaloidów w owocnikach grzybów wyższych wielokrotnie przekraczają wartości stężeń pierwiastków obecnych w substracie, w którym rozwinęła się grzybnia. Liczne jest piśmiennictwo dotyczące zwiększonej kumulacji w owocnikach metali takich, jak: rtęć, kadm czy ołów [2-12]. Mniej liczne są dane odnośnie kumulowania żelaza i manganu w owocnikach grzybów [2, 8, 9, 11].

Celem wykonanych badań było określenie zawartości żelaza i manganu w 5 gatunkach grzybów jadalnych i 2 niejadalnych zebranych na obszarze południowej części Pomorza Zachodniego, w powiecie złotowskim.

MATERIAŁ I METODYKA

W latach 2002-2003 na terenie nadleśnictwa Lipka w województwie wielkopolskim w lasach sosnowych, z domieszką brzozy i małym udziałem świerka zebrano 7 gatunków grzybów, rosnących na glebach wytworzonych z piasków luźnych oraz gliniastych lekkich. Do analiz zebrano grzyby z gatunków: borowik szlachetny *Boletus edulis* Bull.Fr., podgrzybek brunatny *Xerocomus badius*

(Fr. Kühn. ex Gilb., koźlarz babka *Leccinum scabrum* (Bull.: Fr.) Gray, podgrzybek zajączek *Xerocomus subtomentosus* (L.: Fr.) Quél., maślak zwyczajny *Suillus luteus* (L.:Fr.) Gray, muchomor czerwony *Amanita muscaria* (L.: Fr.) Pers. i krowiak podwinięty *Paxillus involutus* (Batsch: Fr.). Pobra-no także próbki substratu glebowego (z warstwy 0-20 cm), na którym rosły grzyby. Po zebraniu owocniki grzybów oczyszczano z materiału roślinnego i piasku, rozdzielano na kapelusze i trzony, a następnie wysuszono w temperaturze pokojowej i rozdrobniono w moździerzu. W powietrze suchych grzybach oznaczono zawartość wody w celu oznaczenia suchej masy. Próbkę gleby po wysuszeniu w temperaturze powietrza przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Próbkę grzybów i gleby trawiono w mieszaninie kwasów: azotowego i nadchlorowego. Zawartość żelaza i manganu w mineralizatach oznaczono metodą ASA na aparacie SOLAAR 929.

Oceny dokładności i precyzji stosowanych metod i procedur analitycznych dokonano na podstawie certyfikowanych materiałów odniesienia: INCT-TL-1 (liście herbaty) i INCT-MPH-2 (mieszanka ziół polskich).

WYNIKI I DISKUSJA WYNIKÓW

Zawartość żelaza w próbkach kapeluszy (K) i trzonów (T) zebranych gatunków grzybów była bardzo zróżnicowana (Tab. I). Największą zawartość tego pierwiastka zaobserwowano w owocnikach maślaka zwyczajnego (K – 297, T – 64 mg/kg), zebranych w 2002 roku. Zawartość Fe w owocnikach maślaków zwyczajnych zebranych w 2003 roku była prawie 5 razy mniejsza w porównaniu do zawartości tego pierwiastka w owocnikach maślaków (K – 57, T – 30 mg/kg) zebranych w roku 2002 z innego stanowiska. Stosunkowo dużą zawartość żelaza, zarówno w osobnikach młodych, jak i dojrzałych, w obydwu badanych latach, obserwowano w muchomorze czerwonym (K od 133 do 228 i T od 111 do 185 mg/kg) oraz krowiaku podwiniętym (K – od 73 do 129 i T 32 – 122 mg/kg). Najmniejsze ilości żelaza stwierdzono w kapeluszach koźlarza babki (14 i 19 mg/kg) zebranych w 2002 roku.

Stwierdzono, że żelazo występuje na ogół w większym stężeniu w kapeluszach niż w trzonach badanych gatunków grzybów (za wyjątkiem koźlarza babki i młodych osobników podgrzybka zajączka), natomiast jego stężenie w owocnikach jest mniejsze niż w substracie glebowym (tabela I).

Zawartości żelaza porównywalne do oznaczonych podają Falandysz i in. [2, 8] dla maślaka zwyczajnego (260 mg/kg w całych owocnikach) i borowika szlachetnego (K – 44, T – 33 mg/kg) zebranych w Borach Tucholskich. Znacznie wyższe stężenia Fe stwierdzono w kapeluszach borowików (96 mg/kg) zebranych w Zaborskim Parku Krajobrazowym [9]. Zawartość żelaza w owocnikach podgrzybka brunatnego oraz koźlarza babki określona w badaniach własnych jest zbliżona do podawanej przez innych autorów [2, 8]. Owocniki podgrzybka brunatnego zebrane w Borach Tucholskich zawierały w kapeluszach i trzonach średnio odpowiednio 64 i 100 mg/kg, a koźlarza babki odpowiednio: 38 i 32 mg/kg. Mniejszą zawartością żelaza niż stwierdzoną w badaniach własnych charakteryzowały się tylko owocniki podgrzybka zajączka pozyskanego w Borach Tucholskich (50 mg/kg w całych owocnikach) [2, 8].

Mangan, podobnie jak żelazo, nie jest aktywnie pobierany i kumulowany w owocnikach grzybów wyższych, a jego zawartość w owocnikach jest także znacznie mniejsza (do 4 razy) niż podłożu (tab. II). Pierwiastek ten występuje na ogół w wyższych stężeniach w trzonach niż w kapeluszach badanych gatunków grzybów. W badaniach własnych stwier-

Tabela I. Zawartość żelaza w owocnikach grzybów i w substracie glebowym
Iron content in fruiting bodies of mushrooms and soil substrate

Gatunek		Grzyby			Substrat glebowy			Grzyby			Substrat glebowy		
		n		mg/kg ¹	BCF ₁ ⁶⁾	mg/kg	BCF ₂ ⁷⁾	n	mg/kg	BCF ₁ ⁶⁾	mg/kg	BCF ₂ ⁷⁾	
		2002 rok				2003 rok							
D ¹⁾	Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i> Bull.:Fr.	K ³⁾ T ⁴⁾	2	20,9 9,0	2,3	2418	0,009 0,004	3	41,3 37,6	1,1	2582	0,016 0,014	
M ²⁾		K T	3	80,4 43,1	1,9	2477	0,032 0,017	5	48,3 26,9	1,8	2408	0,020 0,011	
D	Podgrzybek brunatny <i>Xerocomus badius</i> (Fr.)Kühner ex	K T	1 5	65,4 9,3	7,0	2509	0,026 0,004	1 0	60,1 45,4	1,3	2317	0,026 0,020	
M	Gilb.	K T	2 8	51,1 13,0	3,9	2477	0,021 0,005	1 3	102,1 38,3	2,7	2317	0,044 0,017	
D	Kozłarz babka	K T	3	19,1 26,4	0,7	2477	0,008 0,011	3	44,6 27,1	1,7	2495	0,018 0,011	
M	<i>Leccinum scabrum</i> (Bull.:Fr.) Gray	K T	3	13,7 24,7	0,7	2509	0,005 0,010	1 1	44,6 27,1	1,7	2468	0,018 0,011	
D	Podgrzybek zajączek <i>Xerocomus submontosus</i> (L.:Fr)	K T	7	69,8 13,2	5,3	2418	0,029 0,005	7	44,2 39,7	1,1	2016	0,022 0,020	
M	Quél	K T	0	n.o. ⁵⁾	n.o.	n.o.	n.o.	3	37,6 45,6	0,8	2016	0,021 0,026	
M	Masłak zwyczajny <i>Suillus luteus</i> (L.:Fr.) Gray	K T	8	297,4 63,8	4,7	2509	0,119 0,025	9	57,3 30,1	1,9	2419	0,024 0,012	
D	Muchomor czerwony	K T	4	193,8 185,2	1,0	2477	0,078 0,075	1 0	228,6 148,5	0,5	2468	0,093 0,060	
M	<i>Amanita muscaria</i> (L.:Fr.)Pers.	K T	0	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	1 0	133,4 110,8	1,2	2468	0,054 0,045	
D	Krowiak podwinęty	K T	1 0	75,4 32,8	2,3	2418	0,031 0,014	1 4	98,8 122,5	11,3	2094	0,047 0,068	
M	<i>Paxillus involutus</i> (Batsch:Fr.)Fr.	K T	1 8	73,5 46,3	1,6	2418	0,030 0,019	1 9	128,6 32,2	4,0	1763	0,073 0,018	

Objaśnienia: D¹⁾– dojrzały owocnik, M²⁾– młody owocnik, K³⁾– kapelusz, T⁴⁾– trzon, n.o.⁵⁾ – nie oznaczano, BCF₁⁶⁾ – wskaźnik biokoncentracji kapelusz/trzon, BCF₂⁷⁾ – wskaźnik biokoncentracji kapelusz/substrat glebowy, trzon/substrat glebowy

Tabela II. Zawartość manganu w owocnikach grzybów i w substracie glebowym
Manganese content in fruiting bodies of mushrooms and soil substrate

Gatunek		Grzyby			Substrat glebowy			Grzyby			Substrat glebowy			
		n	mg/kg	BCF ₁ ⁶⁾	mg/kg ¹	BCF ₂ ⁷⁾	n	mg/kg	BCF ₁ ⁶⁾	mg/kg	BCF ₂ ⁷⁾			
2002 rok												2003 rok		
D ¹⁾	Borowik szlachetny <i>Boletus edulis</i> Bull.:Fr.	K ³⁾ T ⁴⁾	2 18,6	1,1	79,4	0,3 0,2	3	10,6 18,0	0,6	40,8	0,4 0,8			
M ²⁾		K T	3 17,0 16,9	1,0	40,2	0,4 0,4	5	23,4 14,3	1,6	25,6	0,9 0,6			
D	Podgrzybek brunatny <i>Xerocomus badius</i> (Fr.)Kühner ex Gilb.	K T	1 5 35,6 24,6	1,4	60,3	0,6 0,4	1 0	29,7 62,4	0,5	73,7	0,4 0,8			
M		K T	2 8 22,2 18,8	1,2	40,2	0,6 0,5	1 3	27,3 24,8	1,1	73,7	0,4 0,3			
D	Kozłarz babka <i>Leccinum scabrum</i> (Bull.:Fr.) Gray	K T	3 20,3 40,3	0,5	40,2	0,5 1,0	3	27,2 30,4	1,0	52,0	0,6 0,7			
M		K T	3 16,9 21,8	0,8	60,3	0,3 0,4	1 1	20,8 22,4	0,9	25,6	0,8 0,9			
D	Podgrzybek zajączek <i>Xerocomus submontosus</i> (L.:Fr) Quél.	K T	7 34,2 67,8	0,5	79,4	0,4 0,9	7	25,8 29,0	0,9	66,8	0,4 0,4			
M		K T	0 n.o. ⁵⁾	n.o.	n.o.	n.o.	3	20,6 30,2	0,7	66,8	0,5 0,7			
M	Maślak zwyczajny <i>Suillus luteus</i> (L.:Fr.) Gray	K T	8 22,4 16,8	1,3	60,3	0,4 0,3	9	18,1 12,1	1,5	72,5	0,2 0,2			
D		K T	4 15,0 21,2	0,7	40,2	0,4 0,5	1 0	20,8 15,3	1,4	25,6	0,8 0,6			
M	Muchomor czerwony <i>Amanita muscaria</i> (L.:Fr)Pers.	K T	0 n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	1 0	19,1 12,5	1,5	25,6	0,7 0,5			
D		K T	1 0 20,2 21,3	0,6	79,4	0,4 0,6	1 4	31,5 41,5	2,3	40,8	0,8 1,0			
M	Krowiak podwinięty <i>Paxillus involutus</i> (Batsch:Fr.)Fr.	K T	1 8 28,4 49,2	0,6	79,4	0,4 0,6	1 9	22,3 30,4	0,7	43,4	0,5 0,7			

Objasnienia: D¹⁾ – dojrzały owocnik, M²⁾ – młody owocnik, K³⁾ – kapelusz, T⁴⁾ – trzon, n.o.⁵⁾ – nie oznaczano, BCF₁⁶⁾ – wskaźnik biokoncentracji kapelusz/trzon, BCF₂⁷⁾ – wskaźnik biokoncentracji kapelusz/substrat glebowy, trzon/substrat glebowy

dono zbliżoną zawartość tego pierwiastka w kapeluszach i trzonach badanych gatunków grzybów (odpowiednio 10-35 mg/kg i 12-68 mg/kg w trzonach). W roku 2003 w większości badanych gatunków grzybów (za wyjątkiem borowika szlachetnego) obserwowano większą zawartość manganu w osobnikach bardziej dojrzałych niż w młodszych.

Zawartości manganu w próbkach borowików w badaniach własnych są zbliżone do stężeń manganu borowików zebranych w powiecie Morąg i Łukta oraz Borach Tucholskich (17-19 mg/kg) [2, 9]. W badaniach własnych, w pozostałych gatunkach grzybów stwierdzono wyższą zawartość manganu niż podawana przez innych autorów [2, 8, 9, 11].

WNIOSKI

1. Zawartość żelaza i manganu w owocnikach grzybów wyższych jest znacznie mniejsza niż w podłożu (odpowiednio 12-120 razy oraz 1,4-3,0 razy).

2. Żelazo występuje na ogół w większym stężeniu w kapeluszach niż w trzonach badanych gatunków grzybów, a w przypadku manganu obserwowano większe stężenia tego pierwiastka w trzonach niż w kapeluszach.

3. Największą akumulację żelaza w badanych grzybach zaobserwowano w owocnikach maślaka, muchomora czerwonego i krowiaka podwiniętego, mniejszą w pozostałych gatunkach grzybów.

4. Zawartość manganu w kapeluszach i trzonach badanych gatunków grzybów była mniej zróżnicowana niż żelaza.

J. Podlasińska, Z. Zabłocki, M. Mróz, T. Kucharska

IRON AND MANGANESE CONTENT IN WILD MUSHROOMS AT THE AREA OF FOREST INSPECTORATE LIPKA

SUMMARY

The main aim of research was to define iron and manganese content in 7 mushroom species (5 edible and 2 non edible). Mushrooms were collected in 2002-2003 years in forest inspectorate Lipka and Złotowski county. The content of iron and manganese were determined by means of ASA method after digestion of mushrooms and soil samples with concentrated nitric and perchloric acids. It has been stated that in general iron occurs in higher concentration in caps than in stalks of examined mushrooms, whereas the content of manganese is higher in stalks than in caps. The higher accumulation of iron has been observed in bodies of *Suillus luteus* (L.: Fr.) Gray, *Amanita muscaria* (L.: Fr.) Pers. and *Paxillus involutus* (Batsch) Fr. (caps 46-297 mg/kg, stalks 20-185 mg/kg), lower in bodies of rest species (caps: 33-102 mg/kg, stalks 15-45 mg/kg). The manganese content in examined species of mushrooms were in low-range and at the levels of 10-35 in caps and 12-68 mg/kg in stalks.

PIŚMIENNICTWO

1. Falandysz J., Sicińska B., Bona H., Kohnke D.: Metale w opieńce miodowej *Armillariella mellea*. Brom. Chem. Toksykol. 1992, XXV, 2, 171-176.
2. Falandysz J., Danisiewicz D., Bona H.: Metale w grzybach na terenie Borów tucholskich i lasów Kaszubskich. Brom. Chem. Toksykol. 1994, XXVII, 2, 129-134.

3. *Falandysz J., Danisiewicz D., Galecka K.*: Rtęć w grzybach i glebie spod grzybów z terenu Gdańska i okolic. *Brom. Chem. Toksykol.* 1995, XXVIII, 2, 155-159
4. *Falandysz J., Kryszewski K.*: Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów z okolic Polanowic w gminie Gubin, woj. zielonogórskie. *Roczn. PZH* 1996, 47, 4, 377-388.
5. *Falandysz J., Frankowska A., Wrzał M., Danisiewicz D., Apanasiewicz D.*: Rtęć w jadalnych gatunkach grzybów zebranych w okolicy jeziora Wdzyckiego. *Brom. Chem. Toksykol.* 2000, XXXIII, 4, 347-350.
6. *Falandysz J.*: Mercury in mushrooms and soil of the Tarnobrzaska Plain, south-eastern Poland. *J. Environ. Sci. Health* 2002, A 37(3), 343-352.
7. *Falandysz J., Lipka K., Gucia M., Kawano M., Strumnik K., Kannan K.*: Accumulation factors of mercury in mushrooms from Zaborski Landscape Park, Poland. *Envir. International* 2002, 28, 421-427.
8. *Falandysz J., Szymczyk K., Ichihashi H., Bielawski L., Gucia M., Frankowska A., Yamasaki S-I.*: ICP/MS and ICP/AES elemental analysis (38 elements) of edible wild mushrooms growing in Poland. *Food Add. and Contam.* 2001, 18, 6, 503-513.
9. *Frankowska A., Falandysz J.*: Trace elements in King Bolete *Boletus edulis* Bull.: Fr. III Ogólnopolska Konferencja „Metale śladowe. Ich wpływ na organizmy i środowisko”. Sopot 6-8 czerwca 2000, Book of abstracts, 227.
10. *Lipka K., Falandysz J., Bielawski L., Brzostowski A.*: Cynk i inne metale w grzybach wielkoowocnikowych zebranych z terenu Polski. Gdańsk. *Roczn. PZH* 1996, 47, 4, 377-388.
11. *Malinowska E., Szefer P., Falandysz J.*: Metals bioaccumulation by bay bolete, *Xerocomus badu-is*, from selected sites in Poland. *Food Chemistry* 2004, 84, 405-416.
12. *Statkiewicz U., Gayny B.*: Poziom zanieczyszczeń metalami niektórych grzybów jadalnych dziko rosnących. *Roczn. PZH*, 1994, XLV, 1-2, 27-35.

LESZEK BIELAWSKI, DOROTA DANISIEWICZ-CZUPRYŃSKA, JERZY FALANDYSZ

MANGAN I ŻELAZO W OWOCNIKACH KOŻLARZA BABKI
(*LECCINUM SCABRUM*) ZEBRANYCH Z RÓŻNYCH KOMPLEKSÓW
LEŚNYCH POLSKI

IRON AND MANGANESE IN THE FRUITING BODIES OF SCABER STALK
(*LECCINUM SCABRUM*) COLLECTED FROM VARIOUS SITES IN POLAND

Zakład Chemii Środowiska i Ekotoksykologii
Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański
80-952 Gdańsk, ul. Sobieskiego 18
Kierownik: prof. dr hab. J. Falandysz

*Oznaczono zawartości żelaza i manganu w owocnikach koźlarza babki *Leccinum scabrum* (Bull. ex Fr.) S. F. Gray; jednego z najpospolitszych grzybów jadalnych rosnących w Polsce. Owocniki zebrano z 12 różnych kompleksów leśnych na terenie Polski latem i jesienią w latach 1998-2001.*

WSTĘP

Owocniki grzybów wyższych znane są ludzkości jako źródło pożywienia od tysięcy lat i stanowią one do dzisiaj ważne uzupełnienie jadłospisu człowieka. Zainteresowanie grzybami jest ciągle duże, świadczy o tym nie tylko rozpowszechnione zbieractwo grzybów na terenach leśnych i łąkach, ale również dynamicznie rozwijana gospodarka i powiększająca się konsumpcja gatunków uprawnych grzybów. Grzyby są bogate w substancje mineralne, a w tym makro- i mikroelementy. Ich zawartość jest różna w poszczególnych gatunkach grzybów. Różnice te są pochodną cech genetycznych, czynników ekologicznych i zawartości pierwiastków w glebie. Stwierdzono, że owocniki grzybów zawierają znaczne ilości potasu, sodu, fosforu, wapnia, żelaza, magnezu mniej natomiast miedzi, manganu, cynku, seleniu i innych pierwiastków śladowych [4].

Celem pracy było oznaczenie zawartości żelaza i manganu w owocnikach koźlarza babki pozyskanych z różnych ekosystemów leśnych Polski.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były owocniki koźlarza babki *Leccinum scabrum* (Bull. ex Fr.) S. F. Gray jednego z pospolitych grzybów jadalnych. Próbkę do badań zebrano w latach 1998-2001 z 12 odległych od siebie oraz krajobrazowo i mikroklimatycznie różnorodnych kompleksów leśnych Polski. Miejsca zbioru próbek przedstawia rycina 1. Na próbkę składało się od jednego do kilku owocników pochodzących od tej samej grzybni. Do badań selekcionowano owocniki zdrowe, w dobrym stanie. Bezpośrednio po zebraniu owocniki oczyszczano plastikowym nożem z piasku i pozostałości ściółki oraz liści i igieł. Następnie owocniki suszono przez okres kilku dni w tempera-

turze pokojowej i transportowano do laboratorium, gdzie były one dosuszane w suszarce elektrycznej w temperaturze 40°C przez 24 h – do czasu uzyskania stałej masy. Następnie osobno kapelusze i trzony ucierano na proszek w moździerzu agatowym. W wysuszonych próbkach oznaczono zawartość wody metodą wagową. W tabeli IV podane wartości przeliczone są na absolutnie suchą masę. Do analizy pobierano po około 0,5 g próbki sproszkowanych w moździerzu agatowym osobno kapeluszy i trzonów grzybów. Próbki owocników mineralizowano w systemie zamkniętym metodą moką w stężonym kwasie azotowym (Suprapur®, Merck) z wykorzystaniem wysokociśnieniowych naczyń teflonowych (Teflon® TFM) typu XP 1500 Plus i pieca mikrofalowego MARS 5 (CEM). Zawartość manganu i żelaza ogółem oznaczono metodą emisyjnej spektrometrii atomowej z indukcyjnie wzbudzoną plazmą za pomocą spektrometru OPTIMA 2000 DV firmy Perkin Elmer. Parametry pracy aparatu przedstawia tabela I. Oceny dokładności i precyzji stosowanych metod

Tabela I. Parametry pracy spektrometru Optima 2000 DV Perkin Elmer
Operating Condition of the ICP emission Spectrometer Optima 2000 DV Perkin Elmer

Moc generatora RF	1300 W
Gaz plazmowy (Ar)	15 l/min
Gaz pomocniczy (Ar)	0,85 l/min
Gaz nośny (Ar)	0,2 l/min
Przepływ próbki	1,5 ml/min
Rozpylacz	krzyżowy
Komora mgielna	Scott
Wtryskiwacz	Alumina, 2 mm
Wysokość obserwacji emisji wzg. cewki indukcyjnej	15,0 mm
Długość fali	Mn – 257,610 nm Fe – 238,204 nm

Tabela II. Wyniki analizy certyfikowanych materiałów odniesienia
Results of certified reference materials analysis

Material	Fe		Mn	
	Wartość średnia (mg/kg)	Wartość Cert. / Inf. (mg/kg)	Wartość średnia (mg/kg)	Wartość Cert. / Inf. (mg/kg)
CTA-OTL-1	1030±50	989*	418±5	412±14
IAEA-359	145±5	148±5	32,1±0,5	31,9±0,6
INCT-MPH-2	500±35	460*	201±10	191±12
INCT-IL-1	480±45	432*	1620±55	1570±110

* – wartość informacyjna (informative value)



- | | | |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 1. Puszcza Augustowska | 5. Wdzydzki Park Krajobraz. | 9. Lasy Starachowickie |
| 2. Okolice Kętrzyna | 6. Lasy Wejherowskie | 10. Kotlina Kłodzka |
| 3. Trójmiejski Park Krajobraz. | 7. Bory Tucholskie | 11. Wyżyna Lubelska |
| 4. Wyspa Sobieszewska | 8. Puszcza Notecka | 12. Lasy Gostynińsko-Włocławskie |

Ryc. 1. Miejsca zbioru próbek.

Localization of the sampling site.

i procedur analitycznych dokonano na podstawie analizy następujących certyfikowanych materiałów odniesienia: CTA-OTL-1, IAEA-359 INCT-TL-1 i INCT-MPH-2. Uzyskane wyniki dla materiałów odniesienia przedstawione są w tabeli II. Dla lepszej interpretacji uzyskanych wyników przeprowadzono następujące testy statystyczne: nieparametryczny test znaków i test *Wilcoxona* dla dwóch zależnych próbek używając programu STATISTICA 6.0 PL.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wyniki oznaczeń zawartości żelaza i manganu w owocnikach koźlarza babki otrzymane w badaniach własnych zestawiono w tabeli IV. Stwierdzono zróżnicowane stężenia badanych pierwiastków zależne zarówno od miejsca zbioru próbek jak i części morfologicznej owocnika.

Średnie zawartości żelaza w owocnikach koźlarza babki wyniosło $63,0 \pm 42,1$ mg/kg s.m. w kapeluszach i $34,4 \pm 23,3$ mg/kg w trzonach. We wszystkich przypadkach ($n = 240$) kapelusze zawierały większe ilości badanego metalu niż trzony. Średni stosunek stężenia metalu w kapeluszach do stężenia w trzonach wyniósł $2,1 \pm 0,9$. Stosunek ten obliczono uśredniając wyniki otrzymane dla próbek jednostkowych. Różnica w nagromadzeniu tego pierwiastka w różnych częściach owocnika jest statystycznie istotna ($p < 0,01$) i można stwierdzić, iż w tym samym owocniku kapelusz nagromadza efektywniej żelazo niż trzon (nieparametryczny test znaków i test *Wilcoxona* dla dwóch zależnych próbek, tabela III). Największą zawartością żelaza cechowały się owocniki koźlarza babki zebrane w okolicy Kętrzyna.

Tabela III. Arkusz wyników uzyskany dla testu znaków
Results obtained for sign test

Para zmiennych	N	Procent $v < V$	Z	Poziom p
Fe Kapelusze & Fe Trzony	240	0	13,43035	0,001
Mn Kapelusze & Mn Trzony	240	60,0	3,033837	0,084

N – liczebność grupy; procent $v < V$ – procent liczebności zmiennych, dla których różnica pomiędzy stężeniami danego metalu w trzonie i kapeluszu owocnika ma wartość ujemną; Z – wartość testu znaków; poziom p – poziom istotności dla testu znaków

Najmniejsze zaś stężenie średnie odnotowano w grzybach pochodzących z Puszczy Augustowskiej. Wartości średnie stężeń żelaza w owocnikach koźlarza babki do tych wykazanych w pracy stwierdzano w okazach tego gatunku na terenie południowo-wschodniej Norwegii (80 mg/kg s.m.), na terenie Saarlandu (57 mg/kg s.m.), w Finlandii (23-52 mg/kg s.m.) i na Płw. Kolskim (35-95 mg/kg s.m.) [1-3,5].

W badaniach własnych wartość średnia stężenia manganu w kapeluszach wyniosła $16,0 \pm 9,5$ mg/kg m. s., a w trzonach $19,8 \pm 12,8$ mg/kg m. s., a iloraz z wartości stężenia tego pierwiastka w kapeluszach do stężenia w trzonach jest równy $1,0 \pm 0,5$ (0,22-3,7). Nie stwierdzono statystycznie istotnej różnicy pomiędzy stężeniami manganu w kapeluszach i trzonach. Największe średnie stężenie zaobserwowano w kapeluszach i trzonach pochodzących z okolic Kętrzyna. Najmniejsze średnie stężenie charakteryzowało zarówno kapelusze jak i trzony zebrane w lasach w okolicy Wejherowa. Podobne stężenia manganu w owocnikach koźlarza babki pochodzących z terenów w okolicy kopalni niklu i ołowiu na Płw. Kolskim (Rosja). odnotowali *Barcan i współ.* (od 13 do 56 mg/kg m. s.) [2]. W owocnikach zebranych w południowo-wschodniej Norwegii odnotowano mangan na poziomie 6 mg/kg s. m. [1], natomiast pozyskanych na terenie Saarlandu (Niemcy) 9 mg/kg s.m. [5], a pochodzących z Finlandii 6,6-12,0 mg/kg s.m. [3].

W Polsce, tak jak i w innych krajach Europy wschodniej, zbieranie grzybów jadalnych jest bardzo popularne wśród mieszkańców wsi i małych miast. Grzyby są pozyskiwane zarówno na potrzeby własne, jak i do punktów skupu runa leśnego. Dzielne zapotrzebowanie na żelaza i mangan przez dorosłego człowieka wynosi odpowiednio 16 i 5 (mg/osoba dorosła/dzień) [6]. W dostępnym piśmiennictwie naukowym brak jest danych statystycznych o wielkości i strukturze spożycia grzybów jadalnych w kraju. Na podstawie oznaczonego, w badaniach własnych, stężenia żelaza i manganu w kapeluszach i trzonach koźlarza babki oraz przy założeniu spożycia 100 g świeżych owocników, co odpowiada około 10 g suszu, obliczono wielkości dziennego pobrania żelaza i manganu oraz wkład procentowy owocników w wielkość pokrycia dziennego spożycia. Do obliczeń wzięto minimalne i maksymalne wartości stężeń odpowiedniego pierwiastka w poszczególnych częściach owocnika. Z analizy otrzymanych wyników można wnioskować, iż owocniki koźlarza babki mogą wносить do dziennej racji żywności znaczną dawkę żelaza i manganu. W przypadku spożycia 100 g świeżych owocników żelazo może być pobrane w ilości od 0,067 do 1,96 mg natomiast mangan w ilości od 0,033 do 0,635 mg, co odpowiada od 0,42 do 12,2 % zalecanego dziennego spożycia dla żelaza i od 0,66 do 12,7 % dla manganu.

Tabela IV. Stężenia żelaza oraz manganu (mg/kg m. s.) w kapeluszach i trzonach koźlarza babki z różnych stanowisk na terenie Polski (średnia $\pm$ odchylenie standardowe oraz rozstęp i mediana)

Concentrations of iron and manganese (mg/kg d. w.) in the caps and stalks of Brown Birch collected from various sites in Poland (mean $\pm$ standard deviation, range and median)

Lp.	Obszar	n	Fe		Mn	
			kapelusze	trzony	kapelusze	trzony
1	* Puszcza Augustowska (1998-2001)	77	38,1 $\pm$ 18,4 (21,9-157,1) 33,3	18,8 $\pm$ 10,0 (6,7-58,2) 17,3	13,5 $\pm$ 6,2 (5,6-39,1) 11,6	20,3 $\pm$ 12,5 (4,2-61,4) 18,4
2	Okolice Kętrzyna (2000)	16	136,2 $\pm$ 43,3 (49,6-190,3) 137	76,5 $\pm$ 17,7 (42,7-101,7) 82,4	29,0 $\pm$ 12,0 (13,8-56,6) 26,6	24,0 $\pm$ 8,1 (9,3-41,4) 23,1
3	Trójmiejski Park Kraj obrazowy (2000)	10	49,3 $\pm$ 22,5 (24,4-89,3) 47,1	34,9 $\pm$ 19,0 (15,2-74,1) 31,3	15,8 $\pm$ 11,9 (8,3-47,2) 10,9	19,9 $\pm$ 8,6 (8,8-33,4) 17,1
4	Wyspa Sobieszewska (2000)	13	51,6 $\pm$ 11,4 (36,7-75,1) 48,8	26,3 $\pm$ 8,1 (14,4-45,0) 24,1	12,1 $\pm$ 3,0 (8,0-19,3) 10,9	11,5 $\pm$ 4,3 (6,5-22,6) 11,1
5	Wdzydzki Park Kraj obrazowy (2000)	13	113,8 $\pm$ 37,9 (54,8-178,1) 101,2	70,7 $\pm$ 21,9 (32,2-97,6) 77,0	13,6 $\pm$ 4,0 (9,0-21,4) 12,0	15,0 $\pm$ 7,0 (5,6-27,6) 13,3
6	Lasy Wejherowskie (2001)	15	40,4 $\pm$ 11,0 (25,3-61,0) 38,5	27,5 $\pm$ 7,2 (18,5-40,8) 25,2	6,0 $\pm$ 3,0 (3,8-16,7) 5,3	8,0 $\pm$ 3,4 (3,3-17,7) 8,0
7	Bory Tucholskie (2001)	15	46,3 $\pm$ 18,3 (19,6-87,0) 41,8	26,9 $\pm$ 18,0 (12,1-77,9) 20,3	11,5 $\pm$ 3,2 (4,8-18,6) 11,7	19,7 $\pm$ 8,7 (8,8-38,9) 18,1
8	Puszcza Notecka (2000)	15	50,6 $\pm$ 17,3 (28,5-92,9) 47,4	25,3 $\pm$ 10,0 (10,2-51,0) 22,9	16,0 $\pm$ 6,9 (6,6-33,7) 17,3	16,5 $\pm$ 12,5 (5,0-52,5) 12,9
9	Lasy Starachowickie (2001)	14	58,2 $\pm$ 21,8 (32,6-106,8) 51,8	25,9 $\pm$ 6,5 (14,8-39,0) 24,6	18,1 $\pm$ 9,0 (7,7-39,1) 16,9	16,1 $\pm$ 7,6 (5,5-35,2) 14,1
10	Kotlina Kłodzka (2000)	15	127,2 $\pm$ 55,8 (23,8-196,2) 154,3	64,8 $\pm$ 25,6 (12,5-87,0) 75,6	19,7 $\pm$ 11,3 (6,4-43,1) 16,5	19,9 $\pm$ 12,3 (4,6-37,4) 17,6
11	Wyżyna Lubelska (2000-2001)	22	76,0 $\pm$ 36,1 (32,6-150,0) 71,5	43,3 $\pm$ 13,2 (18,3-67,9) 41,5	23,0 $\pm$ 12,8 (7,9-63,5) 20,4	33,8 $\pm$ 20,7 (7,4-61,7) 26,8
12	Lasy Gostynińsko-Włocławskie (2001)	15	60,2 $\pm$ 25,1 (37,2-128,6) 54,4	32,5 $\pm$ 15,0 (18,9-65,5) 25,5	19,3 $\pm$ 7,8 (8,1-39,3) 16,3	22,1 $\pm$ 8,2 (11,0-38,9) 21,2
Razem		240	63,0 $\pm$ 42,1 (19,6-196,2) 46,1	34,4 $\pm$ 23,3 (6,7-101,7) 25,1	16,0 $\pm$ 9,5 (3,8-63,5) 13,4	19,8 $\pm$ 12,8 (3,3-61,7) 16,2

n – liczba próbek, * – lokalizacja miejsca zbioru próbek na ryc. 1

WNIOSKI

1. Owocniki koźlarza babki są względnie bogate w żelazo i mangan, dlatego też mogą być cennym źródłem pobrania tych metali z dzienną racją żywności.
2. Zawartość badanych metali w owocnikach koźlarza babki jest bardzo zróżnicowana w zależności od miejsca zebrania grzybów na terenie kraju.
3. W tym samym owocniku kapelusz wykazuje zawsze większe stężenie żelaza niż trzon.

L. Bielawski, D. Danisiewicz-Czupryńska, J. Falandysz

IRON AND MANGANESE IN THE FRUITING BODIES OF SCABER STALK
(*LECCINUM SCABRUM*) COLLECTED FROM VARIOUS SITES IN POLAND

SUMMARY

Concentrations of iron and manganese were determined separately in the caps and stalks of the fruiting bodies of Brown Birch Scaber Stalk *Leccinum scabrum* (Bull. ex Fr.) S. F. Gray collected from different forest ecosystems in Poland in 1998-2001. Fresh mushrooms were dried in room temperature and further dried in electrical oven at 40°C for 24 hours. Dried and pulverised samples (0.5 g) were digested with concentrated nitric acid (65%, Suprapur®, Merck) under pressure in Teflon® TFM vessels XP 1500 Plus in microwave digestion system (Mars 5, CEM Corporation, USA). The analysis was performed by optical emission spectrometer with inductively coupled plasma (The PerkinElmer Optima 2000™ DV, ICP-OES, USA). The analytical method used was validated using many different certificate reference materials: CTA-OTL-1, IAEA-359, INCT-TL-1 and INCT-MPH-2. There were some variations of mean iron and manganese content between the fruiting bodies depending on the sampling site. The highest concentrations of iron and manganese were found in fruiting bodies collected from the county of Kętrzyn and the lowest in fruiting bodies from Augustowska Forest in the case of iron and county of Wejherowo in the case of manganese.

PIŚMIENNICTWO

1. Allen R. O., Eiliv S.: Concentrations of some potentially toxic metals and other elements in wild mushrooms from Norway. *Chemosphere* 1978, 4, 371.
2. Barcan V. SH., Kovnatsky E. F., Smetannikova M. S.: Absorption of heavy metals in wild berries and edible mushrooms in area affected smelter emissions. *Water, Air and Soil Pollutions* 1998, 103, 173.
3. Kojo M.R., Lodenius M.: Cadmium and mercury in macrofungi – mechanisms of transport and accumulation. *Angew. Botanik* 1989, 63, 279.
4. Lasota W.: Grzyby jako bezpieczny produkt spożywczy. *Problemy Higieny* 1987, 1, 29.
5. Schmitt J. A., Meisch H.U., Reinle W.: Schwermetalle in höheren Pilzen, II. Mangan und Eisen. *Z. Naturforsch.* 1977, 32c, 712.
6. Seńczuk W.: Toksykologia. PZWL Warszawa, 1994.

ZDZISŁAW M. MIGASZEWSKI¹, AGNIESZKA GAŁUSZKA¹, ARTUR MICHALIK¹,
PIOTR PASŁAWSKI²

ŻELAZO I MANGAN W GLEBACH I SKAŁACH Z WYBRANYCH PARKÓW NARODOWYCH – MAGURSKIEGO, ŚWIĘTOKRZYSKIEGO I WIGIERSKIEGO

IRON AND MANGANESE IN SOILS AND ROCKS OF THE SELECTED
NATIONAL PARKS – MAGURSKI, ŚWIĘTOKRZYSKI AND WIGIERSKI

¹Instytut Chemii, Akademia Świętokrzyska
25-020 Kielce, ul. Chęcińska 5
e-mail: zmig@pu.kielce.pl
Dyrektor: prof. zw. dr hab. Z. Witkiewicz

²Centralne Laboratorium Chemiczne Państwowego Instytutu Geologicznego
00-975 Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Kierownik: dr inż. P. Pasławski

W artykule omówiono rozkład przestrzenny i stopień zmienności koncentracji Fe i Mn w glebach i skałach trzech parków narodowych – Magurskim, Świętokrzyskim i Wigierskim, w oparciu o opróbowanie w schemacie „sztangi” i obróbkę statystyczną uzyskanych wyników przy użyciu metody ANOVA.

WSTĘP

W latach 2002-2003 na zlecenie Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej prowadzono badania geochemiczne gleb i skał oraz biogeochemiczne wskaźników roślinnych w trzech parkach narodowych w Polsce – Magurskim (MPN), Świętokrzyskim (ŚPN) i Wigierskim (WPN). Celem tych badań była ocena stopnia zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego parków metalami ciężkimi i siarką. Lokalizacja parków na obszarach o różnym stopniu antropopresji pozwoliła na wykonanie analizy porównawczej stopnia zanieczyszczenia środowiska i wyznaczenie zbliżonych do „naturalnych” koncentracji metali ciężkich i siarki [5].

W artykule przedstawiono charakterystykę geochemiczną Fe i Mn w glebach i skałach wymienionych parków. Wyniki badań biogeochemicznych wskaźników roślinnych omówiono w odrębnym artykule niniejszego tomu.

MATERIAŁ I METODY

Pod względem geologicznym MPN jest położony w obrębie płaszczowiny magurskiej, zbudowanej z osadów fliszowych – piaskowców magurskich z przewarstwieniami łupków ilastych. Gleby MPN nie wykazują dużej zmienności – dominują gleby brunatne właściwe wylugowane i oglejone [7]. Oś ŚPN stanowią Lysogóry, zbudowane ze środkowo- i górnokambryjskich piaskowców i mułowców kwarcytowych z wkładkami łupków ilastych. Na północ od wymienionego pasma rozciąga się Dolina Wilkowska, w podłożu której występują sylurskie łupki ilaste pokryte glinami plejstoceniowymi. Północną granicę parku stanowi grzbiet górski (Góra Bukowa, Psarska, Miejska i Chelmo-wa), zbudowany z piaskowców kwarcytowych dewonu dolnego, lokalnie (Góra Zapusty) z dolomitów dewonu środkowego. W partiach wyniesionych ŚPN dominują rankery oraz gleby brunatne kwaśne i właściwe, natomiast w Dolinie Wilkowskiej – gleby brunatne kwaśne oglejone, czarne ziemie, gruntowo-glejowe [2]. WPN jest pokryty osadami zlodowacenia bałtyckiego – glinami i piaskami fluwioglacjalnymi z glazami narzutowymi [1]. Na obszarze parku przeważają gleby rdzawe i bielcowe.

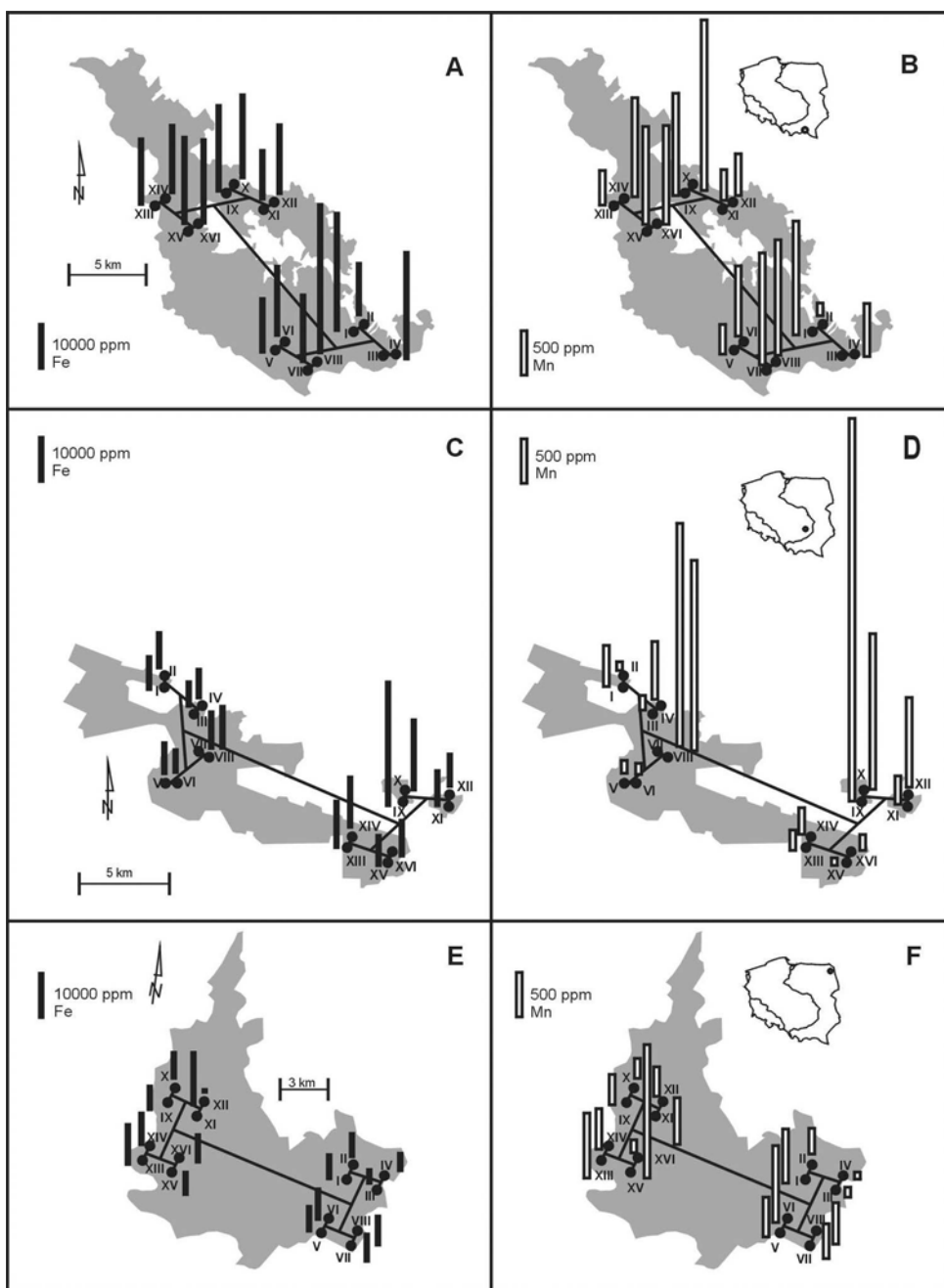
Lokalizację punktów opróbowania w badanych parkach wyznaczono według schematu „sztangi”, przypominającego silnie spłaszczoną literę H. Długość jej ramion zależała od wielkości i kształtu oraz topografii badanych parków (ryc. 1). Ogółem w każdym parku wyznaczono 16 punktów opróbowania.

Próbki gleb pobierano zgodnie z metodyką stosowaną w Służbie Geologicznej USA [3, 4, 5, 6] oraz zaleceniami dla Mapy Geochemicznej Europy [8]. Przygotowanie próbek i procedurę analityczną opisano w odrębnej publikacji [5].

Zmienność koncentracji Fe i Mn w glebach określono na podstawie niewyważonej, gniazdowej analizy wariancji (ANOVA). Metoda ta umożliwiła podział całkowitej zmienności naturalnej na szereg związanych z odległością elementów składowych (poziomów wariancji). Pierwsze trzy poziomy wariancji były związane z różnicami występującymi między kolejnymi badanymi podobszarami (ryc. 1). Poziom czwarty odzwierciedlał różnice między dwoma blisko położonymi punktami opróbowania (0,5–1,0 km). Błąd analityczny (poziom piąty) odpowiadał zmienności chemicznej między dwiema analizami tej samej próbki i wahał się od 0 do 6%. Gdy ilość próbek zawierających pierwiastek poniżej granicy oznaczalności stanowiła powyżej 20% ich całkowitej ilości, wówczas ograniczono się tylko do statystyki sumarycznej – średniej geometrycznej ($\bar{S}G$), odchylenia geometrycznego (OG) oraz zakresu obserwowanego i oczekiwanego na poziomie ufności 0,05; ostatni zakres wyznacza wzór $\bar{S}G/OG^2$ do $\bar{S}G \cdot OG^2$ (Tab. I, II).

WYNIKI

Wyniki statystyki sumarycznej i analizy wariancji przedstawiono w tabelach I i II. Rycina 1 ilustruje w formie graficznej rozkład przestrzenny Fe i Mn w badanych parkach. Na obszarze Magurskiego Parku Narodowego (MPN) Fe i Mn wykazują największą zmienność składu chemicznego w interwale 1,0-km (poziomie wariancji 4) i to we wszystkich badanych poziomach glebowych – Ol, Ofh i A. W Świętokrzyskim Parku Narodowym (ŚPN) największa zmienność składu chemicznego Fe w obrębie poziomu Ol jest związana głównie z interwalem 0,5-km (poziomem 4), natomiast w poziomach Ofh, A i B z interwalem 2,5-km (poziomem 3). Największa wariancja Mn w Ol i Ofh wiąże się z interwalem 0,5-km, a w A i B z interwalem 2,5-km. W Wigierskim Parku Narodowym (WPN) największa zmienność składu chemicznego Fe w obrębie poziomów Ol i A jest związana głównie z interwalem 1,0-km (poziomem 4), natomiast w poziomach Ofh i B z interwalem 2,0-km (poziomem 3). Mn wykazuje brak wyraźnej zmienności w obrębie poziomów: Ol (1,0-km, 2,0-



Ryc. 1. Rozkład koncentracji Fe i Mn w poziomie A na obszarach badanych parków.
Distribution of Fe and Mn concentrations in the horizon-A of the study national parks.

Tabela I. Statystyka sumaryczna i ANOVA dla koncentracji Fe (w mg/kg) w wybranych poziomach glebowych Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego Parku Narodowego
 Summary statistics and ANOVA for concentrations of Fe (in mg/kg) in selected soil horizons of Magurski, Świętokrzyski (Holy Cross Mts) and Wigierski National Parks

Poziom glebowy /skała	Stosunek m:n	Statystyka sumaryczna				Analiza wariancji					
		Średnia geometr.	Odchylenie geometr.	Zakres obserwowany	Zakres oczekiwany 0,05	Calk. wariancja log ₁₀	Poziomy				
							1	2	3	4	5
Magurski Park Narodowy											
Ol	15:15	627	2,10	259 – 6588	142 – 2763	0,1038	0	14	0	85	1
Ofh	15:15	7788	1,43	4051 – 13460	3821 – 15870	0,0239	0	40*	0	56	4
A	15:15	17706	1,32	11500 – 32500	1096 – 31050	0,0149	5	0	1	88	6
B	7:7	21764	1,33	16000 – 33300	12222 – 38755	–	–	–	–	–	–
R	6:6	15496	1,47	9379 – 27504	7194 – 33382	–	–	–	–	–	–
Świętokrzyski Park Narodowy											
Ol	16:16	343	3,01	99 – 13659	38 – 3112	0,2294	0	30	0	70	0
Ofh	16:16	3874	1,96	1466 – 19000	1011 – 14839	0,0850	0	36	58*	5	1
A	16:16	8962	1,48	5300 – 27300	4077 – 19701	0,0293	19	0	66*	12	3
B	10:10	10071	1,58	6100 – 31000	4028 – 25180	0,0396	35*	0	60*	3	2
G	3:3	15112	1,44	12100 – 23000	7298 – 31293	–	–	–	–	–	–
R	5:5	1769	1,83	677 – 3039	530 – 5906	–	–	–	–	–	–
Wigierski Park Narodowy											
Ol	16:16	654	2,12	162 – 2589	145 – 2950	0,1070	2	0	26	71	1
Ofh	9:9	2236	1,45	1257 – 3624	1070 – 4671	0,0256	1	0	84*	12	3
A	16:16	5803	1,34	3900 – 12600	3226 – 10438	0,0163	15	0	6	74	5
B	15:15	6521	1,40	3900 – 16900	3342 – 12722	0,0211	16	0	62*	18	4

Ol – poziom organiczny ściółki, Ofh – poziom organiczny butwinowy (detrytyczno-epihumusowy), A – poziom próchniczny, B – poziom iluwialny (wmywania), G – poziom glejowy, R – skała macierzysta; *m* = ilość próbek z zarejestrowaną zawartością danego pierwiastka, *n* = całkowita ilość próbek, *ważne na poziomie ufności 0,05

Tabela II. Statystyka sumaryczna i ANOVA dla koncentracji Mn (w mg/kg) w wybranych poziomach glebowych Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego Parku Narodowego
Summary statistics and ANOVA for concentrations of Mn (in mg/kg) in selected soil horizons of Magurski, Świętokrzyski (Holy Cross Mts) and Wigierski National Parks

Poziom glebowy /skała	Stosunek m:n	Statystyka sumaryczna				Analiza wariancji					
		Średnia geometr.	Odchylenie geometr.	Zakres obserwowany	Zakres oczekiwany 0,05	Całk. wariancja log ₁₀	Poziomy				
							1	2	3	4	5
Magurski Park Narodowy											
Ol	15:15	1932	1,96	626 – 5730	502 – 7438	0,0857	21	0	17	61	1
Ofh	15:15	988	2,23	295 – 5265	199 – 4891	0,1207	0	41	0	59	0
A	15:15	691	2,07	152 – 1801	161 – 2958	0,0998	0	0	20	80	0
B	7:7	1109	1,67	414 – 2148	398 – 3089	–	–	–	–	–	–
R	6:6	599	1,82	265 – 1276	182 – 1977	–	–	–	–	–	–
Świętokrzyski Park Narodowy											
Ol	16:16	2427	1,73	775 – 5389	806 – 7303	0,0572	0	6	0	93	1
Ofh	16:16	1770	2,10	515 – 5026	400 – 7836	0,1044	0	44	2	54	0
A	16:16	407	3,50	89 – 3693	33 – 4988	0,2959	0	16	61*	22	1
B	10:10	719	2,76	70 – 3186	94 – 5490	0,1949	0	0	96*	3	1
G	3:3	934	2,09	402 – 1599	213 – 4100	–	–	–	–	–	–
R	5:5	73	2,70	25 – 187	10 – 528	–	–	–	–	–	–
Wigierski Park Narodowy											
Ol	16:16	729	1,89	245 – 2663	204 – 2597	0,0762	0	31	33	35	1
Ofh	9:9	643	1,96	232 – 1980	167 – 2475	0,0856	46	0	0	53	1
A	16:16	374	2,48	58 – 1490	61 – 2305	0,1558	0	7	37	56	0
B	15:15	226	2,03	52 – 783	55 – 928	0,0942	0	0	52	48	0

km, 4,0-km), Ofh (1,0-km, 12,0-km) i B (2,0-km, 1,0-km). Największa wariancja Mn występuje w poziomie A i jest związana z interwałem 1,0-km.

DYSKUSJA

Najwyższe zawartości Fe rejestruje się w MPN, a najniższe w WPN. We wszystkich badanych parkach Fe wykazuje stopniowy wzrost koncentracji w miarę posuwania się w głąb profilu (tab. I). Wpływ czynnika geologicznego zaznacza się szczególnie wyraźnie w MPN, gdzie zawartości Fe w poziomie B niewiele obiegają od lokalnego klarka piaskowców magurskich (średnio 15496 mg/kg). Wniosek ten potwierdzają wyniki ANOVA, wskazujące na związek największej wariancji z najmniejszym interwałem (poziomem 4). Rycina 2A ilustruje rozkład koncentracji Fe w poszczególnych stanowiskach badawczych MPN. Najwyższą zawartość Fe (32500 mg/kg) zarejestrowano w dolinie, położonej w strefie granicznej ze Słowacją (stan. VIII). Należy więc przypuszczać, że w MPN zaznacza się też wpływ czynnika antropogenicznego, co potwierdzają badania igieł sosny w skaningowym mikroskopie elektronowym. W obrazach SEM stwierdzono obecność znacznej ilości typowych sferycznych pyłów przemysłowych, odpowiadających pod względem składu mineralnego glinokrzemianom Ca, Fe, K, Mg, Na, jak również tlenków (i wodorotlenków) Fe bliżej nieokreślonego pochodzenia. Ponieważ największą koncentrację tych pyłów stwierdzono w południowej części parku, to należy sądzić, że źródłem zanieczyszczeń mogą być zakłady metalurgiczne zlokalizowane we wschodniej Słowacji [5]. W pozostałych dwóch parkach pewne zróżnicowanie w rozkładzie Fe (ryc. 1C,E) wiąże się głównie z urozmaiconym składem litologicznym podłoża skalnego, obejmującego kwarcyty, piaskowce i mułowce kwarcytowe (miejscami z rozproszoną i żyłkową mineralizacją piritową), łupki ilaste, utwory polodowcowe (ŚPN) oraz gliny zwałowe, ily, mulki i zwydmione piaski fluwiogłacjalne (WPN). Wyrażna dodatnia anomalia Fe pochodzenia geologicznego (15900–27300 mg/kg w poziomie A) występuje w Lesie Serwis na obszarze ŚPN (stan. IX-X). Jest ona niewątpliwie związana ze złożem pirytu, syderytu i hematytu w Rudkach (ryc. 1C). Z kolei w ŚPN zaznacza się niewielki wpływ antropogeniczny, o czym świadczy obecność wewnątrz aparatów szparkowych igieł sosny pojedynczych sferycznych cząstek pyłów przemysłowych oraz tlenków Fe i Ti [5].

Koncentracje Fe w badanych parkach odpowiadają naturalnym (geologicznym) zawartościom tego pierwiastka w poziomach glebowych O2 (4200–22000 mg/kg) i C (30000–41000 mg/kg) z Kenai National Wildlife Refuge (Alaska) [3].

Najwyższe zawartości Mn ujawniają poziomy A i B w MPN, a najniższe w WPN. W przeciwieństwie do Fe, najwyższe koncentracje Mn zarejestrowano w poziomie O1 trzech badanych parków (tab. II). W WPN obserwuje się systematyczny spadek zawartości Mn w głąb profilu glebowego, natomiast w pozostałych dwóch parkach spadek koncentracji tego pierwiastka do poziomu A, a następnie wzrost w poziomie B (w sąsiedztwie stropu piaskowców magurskich lub kwarcytów świętokrzyskich). Zwraca uwagę podwyższona koncentracja Mn w poziomach organicznych O1 i Ofh ze ŚPN w stosunku do podścielających poziomów A i B oraz kwarcytów, o wiele wyższa niż odpowiednio w MPN. Wyrażna dodatnia anomalia Mn pochodzenia geologicznego występuje w Lesie Serwis (stan. IX-X) i Czarnym Lesie (stan. VII-VIII) na obszarze ŚPN (ryc. 1D). Jej obecność potwierdza analiza profilu IX, w którym nie stwierdzono znacznego zróżnicowania w koncentracji Mn między

poziomami Ol i B (odpowiednio 3040 i 3186 mg/kg). Brak wyraźnej zmienności w rozkładzie przestrzennym Mn w WPN świadczy o występowaniu w podłożu osadów polodowcowych o mniej zróżnicowanej zawartości Mn (tab. 2, ryc. 1F). Badania SEM nie ujawniły obecności na powierzchniach lub w aparatach szparkowych igieł sosny pyłów zawierających minerały Mn, co może wykluczać wpływ źródeł antropogenicznych [5]. O rozkładzie Mn w profilach glebowych wydają się decydować głównie czynniki geologiczne oraz procesy geochemiczne i biogeochemiczne (w tym skład taksonomiczny roślin na danym obszarze).

Najwyższe koncentracje Mn w poziomie Ol wykazują niewielką korelację dodatnią ($r^2 = 0,20$ w MPN) z zawartością Mn w 2-letnich (2000) igłach sosny z tych samych stanowisk badawczych. Koncentracje Mn w badanych parkach są wyższe od zawartości naturalnych tego pierwiastka w poziomach glebowych O2 (140–2300 mg/kg) i C (440–980 mg/kg) z Kenai National Wildlife Refuge (Alaska) [3].

Najwyższą korelację dodatnią między Fe i Mn notuje się w poziomie glebowym A – kolejno w ŠPN ($r^2 = 0,58$), MPN ($r^2 = 0,31$) i WPN ($r^2 = 0,16$). Wyraźną korelację dodatnią między Fe i Mn ($r^2 = 0,87$) stwierdzono też w piaskowcach magurskich oraz w nadległych poziomach B lub C ($r^2 = 0,46$). Kwarcyty świętokrzyskie ujawniają niewielką ujemną korelację Fe–Mn ($r^2 = -0,12$), a nadległe poziomy A, B lub C – korelację dodatnią ($r^2 = 0,12$). Różnica ta wynika z domieszek różnych minerałów żelaza – w składzie kwarcytów świętokrzyskich przeważa piryt (FeS_2), natomiast piaskowców magurskich i nadległych poziomach glebowych dominują uwodnione tlenki i wodorotlenki Fe i Mn.

W poziomie glebowym A badanych parków (ryc. 1), z wyjątkiem Fe w WPN, stwierdzono istnienie niewielkiej dodatniej korelacji między pH oraz koncentracjami omawianych metali. Wartości r^2 dla Fe wynoszą 0,24 (MPN), 0,35 (ŠPN) i 0,00 (WPN), natomiast dla Mn – 0,33 (MPN), 0,69 (ŠPN) i 0,37 (WPN).

WNIOSKI

1. Największa wariancja zawartości Fe i Mn gleb jest związana głównie z najmniejszymi interwałami (poziomami wariancji 4 i 3), co świadczy o znacznej zmienności chemizmu podłoża skalnego.

2. Najniższe koncentracje Fe (z wyjątkiem poziomu Ol) i Mn rejestruje się w WPN.

3. Rozkład przestrzenny Fe jest związany głównie ze składem litologicznym podłoża skalnego, a Mn także z jego obiegiem biogeochemicznym, prowadzącym do wyraźnej akumulacji tego pierwiastka w poziomach organicznych Ol i Ofh.

Z. M. Migaszewski, A. Gałuszka, A. Michalik, P. Pasławski

IRON AND MANGANESE IN SOILS AND ROCKS OF THE SELECTED NATIONAL PARKS – MAGURSKI, ŚWIĘTOKRZYSKI AND WIGIERSKI

SUMMARY

This report presents the results of summary statistics and ANOVA for concentrations of Fe and Mn in soils and rocks of Magurski, Świętokrzyski and Wigierski National Parks. The largest chemical variability of Fe and Mn concentrations is linked to the smallest distances, i.e. level 4 and 3. The

lowest concentrations of Fe (except for the horizon-OI) and Mn are recorded in Wigierski National Park. The spatial distribution of Fe is associated primarily with the bedrock lithology, and Mn also with biogeochemical processes.

PIŚMIENNICTWO

1. *Ber A.*: Objąsnnienia do Szczegółowej Mapy Geologicznej Polski 1:50000, ark. Krasnopol 109. Państw. Inst. Geol. Warszawa, 1998.
2. *Cieślński S., Kowalkowski A.*: Monografia Świętokrzyskiego Parku Narodowego. Wyd. ŚPN Bodzentyn-Kraków, 2000.
3. *Crock J.G., Severson R.C., Gough L.P.*: Determining Baselines and Variability of Elements in Plants and Soils near the Kenai National Wildlife Refuge, Alaska. *Water, Air, and Soil Pollut.* 1992, 63, 253-271.
4. *Miesch A.T.*: Geochemical Survey of Missouri – Methods of Sampling, Laboratory Analysis, and Statistical Reduction of Data in a Geochemical Survey of Missouri with Sections on Laboratory Methods. U.S. Geol. Surv. Prof. Pap. 1976, 954-A.
5. *Migaszewski Z.M., Galuszka A., Świercz A., Pasławski P., Starnawska E., Styrz K., Cwener A., Pawelec J., Podlaski R., Romański M.*: Badania geochemiczne i biogeochemiczne na obszarze trzech parków narodowych: Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego z zastosowaniem analizy wariancji (ANOVA). *Prz. Geol.* 2004, 52 (6), 507-515.
6. *Migaszewski Z.M., Pasławski P.*: Trace element and sulfur stable isotope ratios in soils and vegetation of the Holy Cross Mountains. *Geol. Quart.* 1996, 40, 575-594.
7. *Skiba S., Drewnik M., Sznuc R., Klimek M., Kołodziejczyk M., Zaleski T., Prędkie R., Dobija J., Klimek P., Kacprzak A.*: Mapa gleb Magurskiego Parku Narodowego 1:25000. Uniw. Jagiell. – MPN 1999.
8. *Tarvainen T., Salminen R.*: FOREGS Geochemical Mapping Field and Laboratory Manual. Geologian tutkimuskeskus. 1997, XX, 1-38.
9. *Tidball R.R.*: Soil Studies in the northern Great Plains. U.S. Geol. Surv. Circ. 1990, 1033, 27-32.

ANDRZEJ KUCHARZEWSKI, LECH NOWAK

ŻELAZO I MANGAN W GLEBACH ORNYCH DOLNEGO ŚLĄSKA

IRON AND MANGANESE IN ARABLE SOILS OF LOWER SILESIA

Katedra Rolniczych Podstaw Kształtowania Środowiska
Akademia Rolnicza
50-363 Wrocław, Plac Grunwaldzki 24
Kierownik: prof. dr hab. inż. L. Nowak

Przedstawiono wyniki badań całkowitych zawartości żelaza i manganu w wierzchnim, orno – próchnicznym poziomie gleb użytkowanych rolniczo w regionie dolnośląskim.

WSTĘP

Żelazo i mangan to pierwiastki o względnie dużej częstotliwości występowania w skorupie ziemskiej, koncentrujące się głównie w skałach magmowych. Ich zawartość w glebach zależy od pochodzenia geologicznego i składu mineralogicznego skały macierzystej, procesów wietrzenia i procesów glebotwórczych, składu granulometrycznego, a także w znacznym stopniu uwarunkowana jest wpływem czynników antropogenicznych [3, 4]. Duża mobilność i zachowanie się tych metali w glebach warunkowane jest szeregiem czynników, wśród których wymienić należy odczyn, warunki oksydacyjno-redukcyjne, substancję organiczną, rodzaj minerałów ilastych, obecność kationów i anionów oraz mikroorganizmów. O dostępności dla roślin decyduje nie tyle całkowita zawartość żelaza i manganu w glebie, ile czynniki wpływające na ich rozpuszczalność, a zwłaszcza odczyn.

Celem niniejszej pracy było określenie i ocena zawartości żelaza i manganu w glebach ornych Dolnego Śląska rozpatrywana w ujęciu typów, kategorii agronomicznych i kompleksów przydatności rolniczej. Określono także zależności pomiędzy koncentracjami tych pierwiastków, a podstawowymi właściwościami gleb, tj. pH, zawartością części splawialnych, frakcji koloidalnej i próchnicy. Prześledzono również zmiany w zawartości żelaza i manganu w głębszej warstwie (40-60 cm) profilu glebowego.

MATERIAŁ I METODY

Materiałem analitycznym były próbki glebowe pochodzące z obszaru województwa dolnośląskiego pobrane z reprezentatywnych punktów siatki 2 x 2 km (wg. metodyki IUNG – Puławy) w latach 1992-1997 przez Okręgową Stację Chemiczno-Rolniczą we Wrocławiu. Z warstwy wierzchniej (0-20 cm) gleb ornych pobrano próbki z 2351 punktów pomiarowych, a z głębszej (40-60 cm) warstwy profilu glebowego 539 próbek, mniej więcej z co 4-go punktu badawczego.

W próbkach glebowych określono skład granulometryczny metodą Bouyoucosa w modyfikacji Casagrande'a – Prószyńskiego, pH w 1 mol KCl·dm⁻³ potencjometrycznie, zawartość próchnicy metodą Tiurina oraz ogólną zawartość żelaza i manganu metodą AAS po mineralizacji gleby wodą królewską [1, 2].

Zdecydowana większość gleb (ponad 60%) wykazywała odczyn bardzo kwaśny i kwaśny, a ponad 72% stanowiły gleby średnie i ciężkie. Badane gleby zasobne były w próchnicę; w 65% były zbiorem gleb mineralnych, a w 35% mineralno-próchnicznych.

Zawartość żelaza i manganu oceniono uwzględniając występujące w regionie dolnośląskim główne typy gleb (Ryc. 1), kompleksy przydatności rolniczej, oznaczone na ryc. II jako kompleksy pszenne (1-3), żytnie (4-7), pastewne (8-9) i górskie (10-13) oraz niektóre jej właściwości (Ryc. 3-6).

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie metodą analizy wariancji, uwzględniając regresję jedno- i wieloczynnikową z prawdopodobieństwem 95% z wykorzystaniem programu komputerowego „Statistica 5.0 PL” (Tab. II).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Gleby orne Dolnego Śląska są zróżnicowane genetycznie, typologicznie i gatunkowo. W zdecydowanej większości badaną populację reprezentowały gleby brunatnoziemne (60%) i bielicoziemne (30%). Głównymi typami były występujące w regionie gleby bielcowe (28%), płowe (25%) i brunatne (36,5%), w mniejszości czarne ziemie (6%) i mady (4%) oraz gleby torfowe i murszowe (0,5%). Zróżnicowanie gleb w wyraźny sposób oddziaływało na niejednorodność ich właściwości określonych w badaniach w zakresie stwierdzonego pH, zawartości próchnicy i składu granulometrycznego, jak również na ogólną zawartość żelaza i manganu (Tab. I).

Tabela I. Właściwości gleb
Properties of soils

Badany parametr	Zakres	Średnia	SD*	CV(%)**
pH w 1 mol KCl·dm ⁻³	3,0 – 8,1	5,4	1,0	18,7
Frakcja < 0,02 mm (%)	3,0 – 68,0	30,9	13,9	44,9
Frakcja < 0,002 mm (%)	0,0 – 33,0	8,6	4,8	55,9
Próchnica (%)	0,2 – 40,4	2,8	1,6	57,4
Fe (g·kg ⁻¹)	0,4– 144,1	10,7	7,6	70,9
Mn (mg·kg ⁻¹)	9,7–3730,7	478,8	294,8	61,5

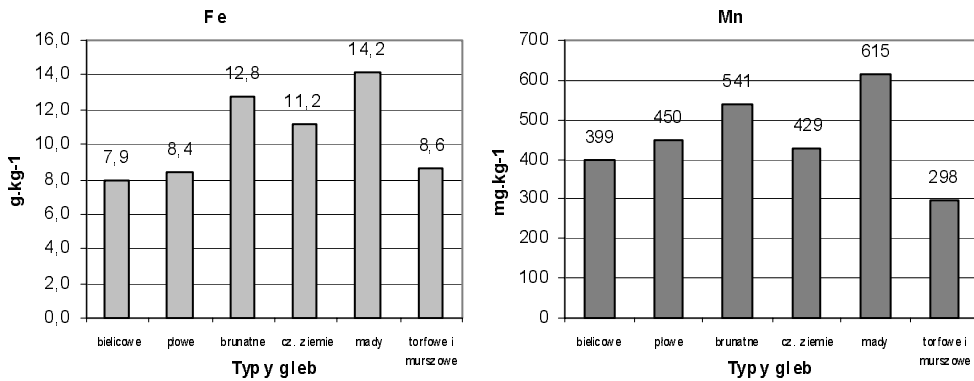
* SD – odchylenie standardowe

** CV(%) – współczynnik zmienności

Wierzchnia (0-20 cm) warstwa analizowanych gleb charakteryzowała się szerokim przedziałem zawartości badanych metali (Tab. I), ze średnią dla żelaza 10,7 g·kg⁻¹, a manganu 478,8 mg·kg⁻¹. Wartości te są zbliżone do podawanych przez innych autorów (6, 7). Odrzucenie 5% wartości skrajnych wyników wyraźnie zawęziło przedział koncentracji Fe (2,0–23,2 g·kg⁻¹) i Mn (123–962 mg·kg⁻¹) w glebach. Zawierał się on wówczas w granicach oszacowanej naturalnej zawartości żelaza i podwyższonej manganu w glebach (5), przy nieznacznie obniżonych średnich (10,0 g Fe·kg⁻¹ i 452,6 mg Mn·kg⁻¹). Uwzględniając wartości graniczne stwierdzonych koncentracji żelaza i manganu wykazano, że zostały one przekroczone odpowiednio w 1,7 i 4,8% próbek glebowych.

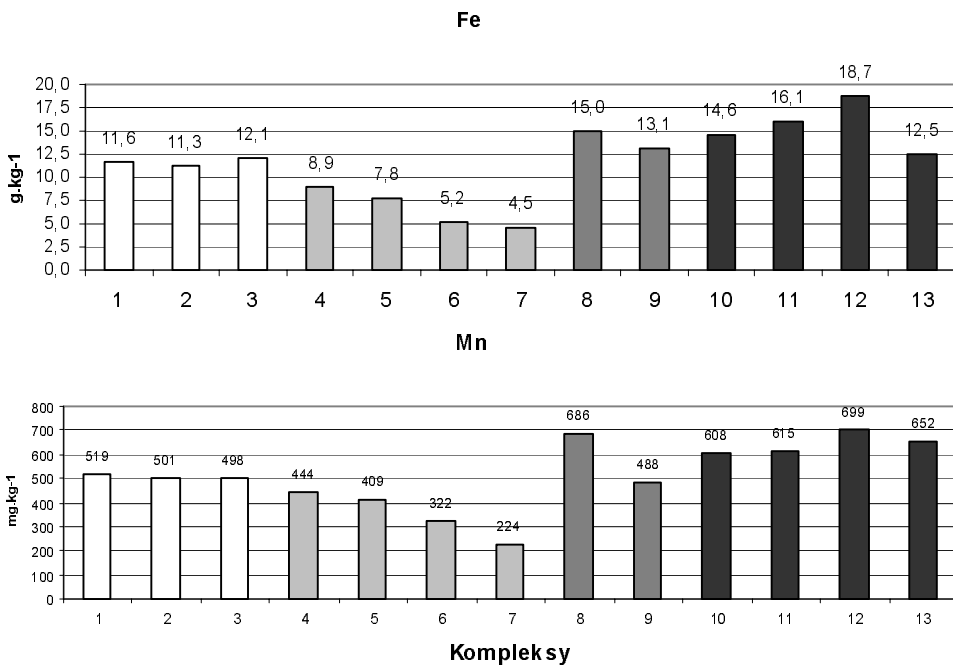
W występujących w regionie typach gleb średnie zawartości pierwiastków były różni-

cowane, przy czym najwyższe koncentracje żelaza i manganu odnotowano w madach, co można tłumaczyć ich pochodzeniem (Ryc. 1).



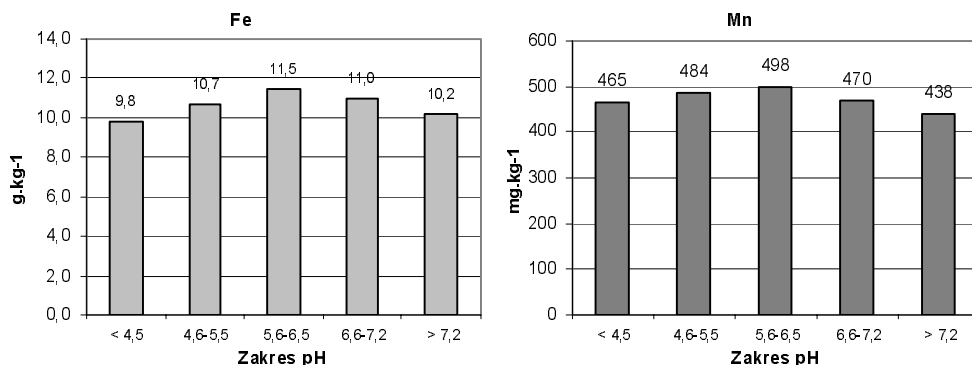
Ryc. 1. Zawartość żelaza i manganu w głównych typach gleb Dolnego Śląska.
The content of iron and manganese in soils of Lower Silesia.

Zwraca uwagę wyrównany poziom zawartości żelaza i manganu w glebach najlepszych kompleksów pszennych, zdecydowanie niski w kompleksach żytnich oraz stosunkowo wysoka zawartość tych metali w glebach kompleksów pastwnych i górskich (Ryc. 2).



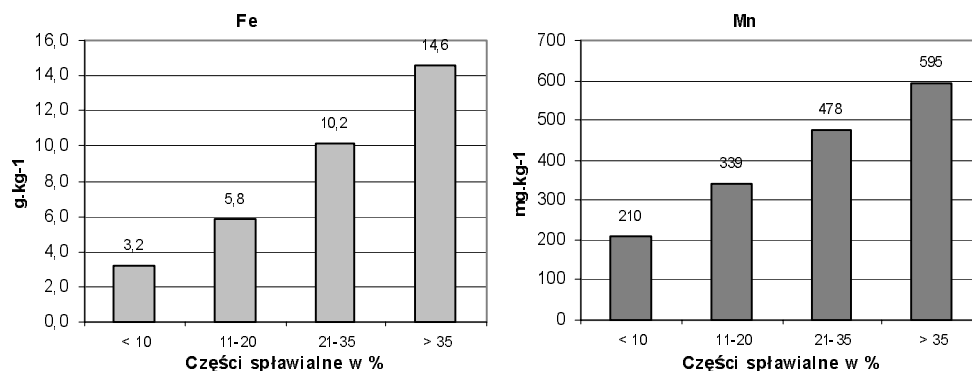
Ryc. 2. Zawartość Fe i Mn w glebach w zależności od kompleksu przydatności rolniczej.
The content of Fe and Mn in soils in dependence of agricultural complex.

Na poziom zawartości żelaza i manganu w glebie wpływ miały określone w badaniach jej właściwości. Średnie koncentracje tych pierwiastków wyraźnie wzrastały w glebach wyższych kategorii agronomicznych. Także wyższy poziom próchnicy powodował wyraźny wzrost zawartości tych metali. Nie obserwowano natomiast wpływu pH (Ryc. 3-6).



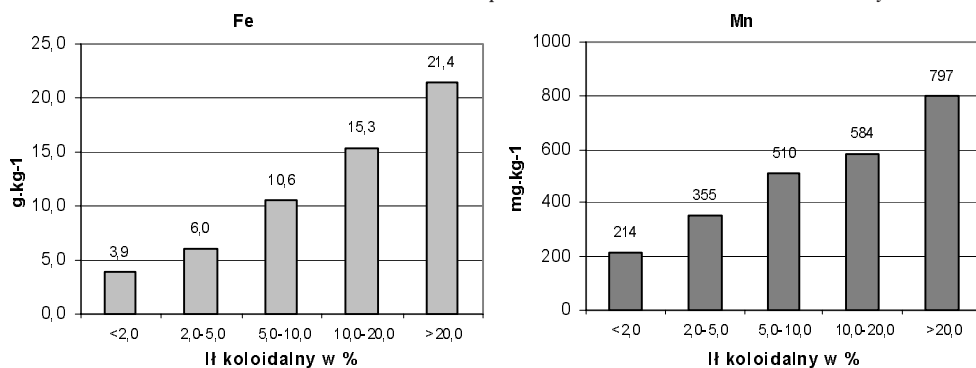
Ryc. 3. Zawartość Fe i Mn w glebie w zależności od pH.

The content of Fe and Mn in soils dependence of pH.



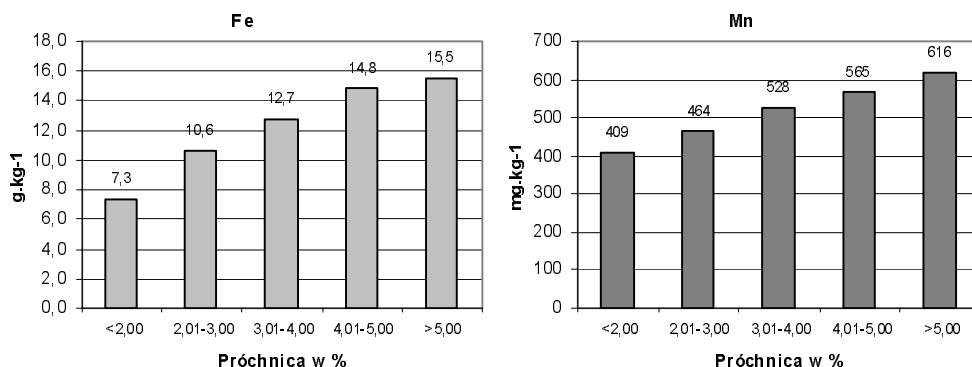
Ryc. 4. Zawartość Fe i Mn w glebie w zależności od zawartości części sypialnych.

The content of Fe and Mn in soils in dependence on the contents of silt and clay.



Ryc. 5. Zawartość Fe i Mn w glebie w zależności od zawartości frakcji < 0,002 mm.

The content of Fe and Mn in soils in dependence on the contents of particles < 0,002 mm.



Ryc. 6. Zawartość Fe i Mn w glebie w zależności od zawartości próchnicy.
The content of Fe and Mn in soils in dependence on the contents of humus.

Analizą statystyczną wykazano istotne dodatnie zależności między ilością części splawialnych (frakcja < 0,02 mm) i ilu koloidalnego (frakcja < 0,002 mm), a zawartością żelaza i manganu w badanych glebach. Obserwowano również nieznacznie zaznaczający się dodatni wpływ próchnicy. Wartości współczynników korelacji i determinacji określających te zależności wskazują na związek tych pierwiastków z tymi cechami gleby (Tab. II).

Tabela II. Zależność między zawartością żelaza i manganu a właściwościami gleb
Relationship between the iron and manganese content and soil properties

Pierwiastek	Liniowy model zależności	R*	R ² w % **
Fe	$Y = 8566,2 + 391,24 \cdot x_1$	0,052*	0,27
	$Y = 1206,1 + 306,43 \cdot x_2$	0,562***	31,58
	$Y = 3254,3 + 861,84 \cdot x_3$	0,547***	29,92
	$Y = 6766,2 + 1387,7 \cdot x_4$	0,296***	8,76
Mn	$Y = 474,40 + 0,82538 \cdot x_1$	0,003 ^{n.s.}	0
	$Y = 197,12 + 9,1171 \cdot x_2$	0,430***	18,49
	$Y = 276,89 + 23,455 \cdot x_3$	0,382***	14,59
	$Y = 383,05 + 34,011 \cdot x_4$	0,187***	3,50

x_1 – pH

x_2 – frakcja < 0,02 mm

x_3 – frakcja < 0,002 mm

x_4 – próchnica

*R – współczynnik korelacji prostej istotny przy: *p < 0,05; **p < 0,01; ***p < 0,001;

n. s. – różnice statystycznie nieistotne

**R² – współczynnik determinacji wyrażony w %

Całkowita zawartość żelaza i manganu w analizowanych glebach była istotnie skorelowana z zawartością innych oznaczanych pierwiastków śladowych. Siła korelacji w warunkach glebowych Dolnego Śląska zmniejszała się w następującym porządku dla:

Fe: Cr (0,575) > Ni (0,504) > Mn (0,495) > Zn (0,440) > Pb (0,267) > Cu (0,197) > Cd (0,077)

Mn: Fe (0,495) > Cr (0,400) > Zn (0,360) > Ni (0,355) > Pb (0,255) > Cu (0,184) > Cd (0,075).

Regresją wielokrotną oceniono jednocześnie oddziaływanie analizowanych czynników na kształtowanie się zawartości żelaza i manganu w glebie, wykazując zaznaczający się wpływ części spławialnych, ilu koloidalnego i próchnicy. Kumulujący wpływ tych czynników wyrażony został wyższym współczynnikiem korelacji wielokrotnej, który dla żelaza wyniósł $R_{Fe}=0,61$, a dla manganu $R_{Mn}=0,45$.

Analiza porównawcza zawartości żelaza i manganu na głębokości 0-20 i 40-60 cm profilu glebowego w 539 punktach badawczych wykazała, że warstwa orna gleby charakteryzowała się niższą średnią zawartością żelaza ($10,6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$) i jednocześnie wyższą zawartością manganu ($468,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) w porównaniu do zawartości tych pierwiastków w podglebiu (odpowiednio $11,3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ Fe i $439,0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ Mn). Statystycznie nie wykazano istotności różnic w zawartościach pierwiastków między warstwami.

WNIOSKI

1. Gleby orne Dolnego Śląska wykazywały naturalną zawartość żelaza i nieznacznie podwyższoną manganu.
2. Stwierdzono zróżnicowanie zawartości żelaza i manganu w zależności od kompleksu przydatności rolniczej i typu gleby.
3. Części spławialne i ich frakcja koloidalna istotnie dodatnio oddziaływały na poziom zawartości żelaza i manganu w glebie.
4. Żelazo i mangan wykazywały istotne dodatnie korelacje z innymi metalami śladowymi (Cr, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd).

A. Kucharzewski, L. Nowak

IRON AND MANGANESE IN ARABLE SOILS OF LOWER SILESIA

SUMMARY

The paper presents the results of soil studies in the provinces of Lower Silesia, on the general contents of iron and manganese in the upper arable-humus layer of mineral and mineral-humic soils.

The substantial differentiation of soils in the Lower Silesia region with respect to genetic, topological and species characteristics reflects in diversity of the properties studied. The reaction of the soils was within the range pH 3.0 – 8.1, humus content 0.2-40.4%, whereas the granulometric composition indicated at overbalance (more than 70%) of heavy and medium soils with respect to the remaining agronomic categories. The total content of iron varied within the broad range 0.4-144.1 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, the mean being 10.7 g, whereas of manganese in 9.7 – 3730 mg/kg , the mean being 478.8 mg.

A topological differentiation in the elements' content was found, indicating at their marked accumulation in alluvial soils, as well as a markedly higher content in soils of mountainous complexes.

Statistical analysis has shown that there is a clear relation between iron and manganese on the one hand and soil characteristics on the other, especially with soil size fractions ($R_{Fe} = 0.56$ and $R_{Mn} = 0.43$), colloidal clay ($R_{Fe} = 0.55$ and $R_{Mn} = 0.38$) and a bit lower with humus ($R_{Fe} = 0.30$ and $R_{Mn} = 0.19$). Significantly positive correlations were also indicated between iron and manganese and other heavy metals, especially chromium, nickel, zinc and lead.

No significant differences were found in iron and manganese concentrations in the upper soil level with respect to subsoil, which indicates lack of the impact of anthropogenic factors.

PIŚMIENNICTWO

1. *Anonim*: Metody badań laboratoryjnych w Stacjach Chemiczno-Rolniczych. Cz.I. Badanie gleb., Wyd. WSchR-Wrocław, 1969, 1-98.
2. *Bolibrzuch E., Gałczyńska B., Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Tarłowski P., Wiącek K.*: Oznaczanie zawartości pierwiastków śladowych oraz siarki w glebach i roślinach metodami kolorymetrycznymi i spektrometrii absorpcji atomowej., Wyd. IUNG-Puławy, 1978, 1-71.
3. *Czarnowska K.*: Ogólna zawartość metali ciężkich w skałach macierzystych jako tło geochemiczne gleb., Roczn. Glebozn., 1996, 47 (supl.), 3-50.
4. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych., Wydanie II, PWN Warszawa, 1999.
5. *Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Motowicka-Terelak T., Maliszewska-Kordybuch B., Filipiak K., Krakowiak A., Pietruch Cz.*: Podstawy oceny chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i wwa., Bibl. Mon. Środ., Warszawa 1995, 1-41.
6. *Perlak Z.*: Różnicowanie się zawartości metali ciężkich w profilach gleb łąkowych Doliny Odry w rejonie Bytomia Odrzańskiego. Cz. II. Żelazo, mangan, nikiel i chrom., Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2000, 471, 1099-1107.
7. *Raczuk J. Tkaczuk C.*: Fosfor, żelazo oraz pierwiastki śladowe w poziomach próchnicznych gleb ornych Polski wschodniej oraz wybranych krajów Europy., Obieg pierwiastków w przyrodzie, Monografia t. II, 2003, 135-140.

HANNA JAWORSKA, MIROSLAW KOBIERSKI

ROZMIESZCZENIE FORM ŻELAZA W GLEBACH PŁOWYCH JAKO WSKAŹNIK PROCESU GLEBOTWÓRCZEGO

THE DISTRIBUTION OF IRON FORMS IN LUVISOLS AS AN INDICATION OF SOIL FORMING PROCESSES

Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gleb
Wydział Rolniczy ATR
85-029 Bydgoszcz, ul. Bernardyńska 6
e-mail: hjawor@atr.bydgoszcz.pl
Kierownik: prof. dr hab. H. Dąbkowska-Naskręt

Na podstawie profilowego rozmieszczenia form żelaza określono wskaźniki pedo- i litogenezy dla niecałkowitych gleb płowych z Pojezierza Dobrzyńskiego.

WSTĘP

Pojezierze Dobrzyńskie zostało ukształtowane podczas zlodowacenia północnopolskiego, określanego przez Lindnera i wsp. [8] zlodowaceniem Wisły. W południowo-zachodniej części Pojezierza występują gleby płowe wytworzone z utworów pyłowych, często niejednorodnych, które powstały w wyniku przesortowania materiałów zwałowych przez wody lodowcowe i polodowcowe [4].

Określenie wzajemnych relacji pomiędzy skalą macierzystą gleb a efektem oddziaływania procesów glebotwórczych ma szczególne znaczenie w glebach wykazujących niejednorodność profilu, gdzie powstaje problem prawidłowej interpretacji właściwości oraz genezy tych gleb. O procesach pedogenezy w glebach można wnioskować na podstawie ilości i rozmieszczenia wolnych (w wyciągach dithionitowo-cytrynianowych) i aktywnych (amorficznych) form żelaza [6, 7].

Celem badań było określenie, na podstawie zawartości i profilowego rozmieszczenia form żelaza, wskaźników pedo- i litogenezy dla niecałkowitych gleb płowych z terenu Pojezierza Dobrzyńskiego.

MATERIAŁ I METODY

Badaniami objęto dwie uprawne, niecałkowite gleby płowe, wytworzone z utworów pyłowych z obszaru Pojezierza Dobrzyńskiego, ukształtowane podczas zlodowacenia bałtyckiego, stadiu Wisły, fazy poznańskiej [5, 8]. Lokalizację wyselekcjonowanych profili glebowych określono z wykorzystaniem systemu GPS.

Badania terenowe oraz podstawowe analizy materiału glebowego (uziarnienie, odczyn, C-organiczny) wykonano metodami powszechnie stosowanymi w gleboznawstwie. Próbkę glebową pobrano z wyodrębnionych poziomów genetycznych: 5 w profilu nr 1 i 4 w profilu nr 2. Poprawność uzyskanych wyników analiz weryfikowano w oparciu o materiał referencyjny TILL-3 [1].

Metodą ASA oznaczono następujące formy żelaza: (a) żelazo całkowite (Fet) po ekstrakcji w mieszaninie kwasów HF i HClO_4 [2], (b) żelazo wolne (Fed) w wyciągu ditionitowo-cytrynianowym wg *Mehra-Jackson'a* [8], (c) żelazo amorficzne (Feo) w szczawianianie amonu wg *Tamma* [10].

Dla zobrazowania przebiegających w badanych glebach niecałkowitych procesów litologicznych i pedogenezy wyliczono następujące wskaźniki: (a) stopień uruchomienia żelaza (Fed/Fet), (b) wskaźnik aktywności żelaza (Feo/Fed), (c) zawartość żelaza krystalicznego (Fek = Fed-Feo), (d) udział żelaza wolnego i amorficznego w żelazie ogółem.

Oba profile uprawnych gleb pólowych mają charakter reprezentatywny dla rozpatrywanego obszaru z typową sekwencją poziomów genetycznych (Tabela I). Cechą wyróżniającą drugi profil jest wstawka piasku (1cm) pomiędzy poziomami luvic i argillic oraz przejście zaciekowe i brak oglejenia. Różnorodność makroskopowych cech morfologicznych wskazuje na profilową zmienność właściwości gleb, co znajduje odbicie między innymi w ich uziarnieniu. Poziomy próchniczne oraz iluwialne mają uziarnienie odpowiadające pyłowi zwykłemu (wg PTG 1989) o zawartości części spławialnych od 21% do 28 %, w tym ilu koloidalnego od 8% do 12%, natomiast w poziomach eluwialnych i skały macierzystej występuje glina lekka pylasta (Tabela I). Analiza składu granulometrycznego wskazuje na wyraźną niejednorodność obu gleb, która może być wywołana zarówno zjawiskami związanymi z litogenezą (wstawka piasku, nieciągłość litogeniczna) jak i procesem ilimeryzacji (przemieszczenie ilu koloidalnego), mającym wyraźny wpływ na budowę profilową analizowanych gleb.

Odczyn gleb mieścił się w zakresie od pH_{KCl} 6,65 do pH_{KCl} 7,54 w profilu nr1 oraz od pH_{KCl} 4,90 do pH_{KCl} 5,70 w profilu nr 2. Zawartość C – organicznego w poziomach próchnicznych, wynosiła odpowiednio: $9,3 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ w profilu 1 i $10,6 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ w profilu 2 (Tabela I).

Zawartość żelaza całkowitego (Fet) wahała się w zakresie od $12,25 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ do $29,05 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ (Tab. II) z wyraźnym wzbogaceniem poziomów iluwialnych i zubożeniem poziomów luvic. Rozmieszczenie w profilu żelaza całkowitego, ma przebieg podobny, jak rozmieszczenie frakcji ilastej, co może wskazywać na wtórną iluwację żelaza do poziomu Bt razem z frakcją ilastą [13].

Podobnie jak zawartości żelaza całkowitego zmieniały się w profilach zawartości żelaza wolnego (Fed), których rozmieszczenie związane było ze zmieniającym się poziomem genetycznym (Tab. II). Największe zawartości tej formy żelaza stwierdzono w poziomach Bt, przy zubożeniu poziomów eluwialnych, co wskazuje na współcześnie zachodzące procesy glebotwórcze [8]. Udział żelaza wolnego w stosunku do żelaza całkowitego przyjmował największe wartości w poziomach argillic, natomiast w poziomach powierzchniowych i skały macierzystej wartości te były wyraźnie niższe i zbliżone do siebie, co potwierdza wpływ procesu płowienia na wartość tego wskaźnika. Parametr ten obrazuje przebiegające procesy transformacji materiału glebowego, z uwzględnieniem uwalniania tlenków żelaza w trakcie wietrzenia krzemianów.

Zawartość form amorficznych żelaza zmieniała się w profilach gleb, z widocznym zubożeniem w tę formę poziomów Eet i wyraźną kumulacją w poziomach E/B i Bt (Tabela II). Największe nagromadzenie tej formy żelaza występuje w poziomach wzbogacenia. Najmniej form amorficznych zawiera skała macierzysta w profilu 1. Według *Cornella i Schwertmana* [1] na rozmieszczenie form żelaza mają wpływ właściwości fizyko-chemiczne. Zależność między zawartością żelaza amorficznego a zawartością żelaza całkowitego dobrze obrazują stosunki Feo/Fet. Są one najniższe w poziomach skały macierzystej i nieznacznie wyższe w poziomach Bt, jednak ich rozkład w profilach jest bardzo wyrównany.

Ilości krystalicznych tlenków żelaza w badanych glebach są niższe niż form amorficznych (Tab. II). Największe zawartości krystalicznych tlenków żelaza, stwierdzono w poziomach skały macierzystej ($0,39 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$ i $0,44 \text{ g} \times \text{kg}^{-1}$). W profilu 2 znaczne ilości tej formy żelaza występowały

Tabela 1. Właściwości fizyko-chemiczne i skład granulometryczny poziomów genetycznych gleb płowych
Physico-chemical properties and texture of genetic layers of Luvisols

Numer profilu	Poziom gene- tyczny	Miaż- szość [cm]	C-orga- niczny [g kg ⁻¹]	pH		Procentowa zawartość frakcji [mm]						Tek- stura wg PTG
				H ₂ O	KCl	1-0,1	0,1-0,05	0,05-0,02	0,02-0,005	0,005-0,002	<0,002	
1 Bachorzewo	Ap	0-23	9,3	7,23	6,65	38	11	30	10	3	8	plz
	Eet	23-43	3,0	8,02	7,59	20	16	36	15	3	10	plz
	E/B	43-61	1,8	8,02	7,15	59	10	7	11	5	8	gl
	Bt	61-111	1,7	7,82	6,65	55	8	7	9	4	17	gl
	C	>111	1,3	7,06	6,54	25	13	30	11	14	7	glp
2 Glewo	Ap	0-30	10,6	6,37	5,70	32	13	33	10	3	9	plz
	Eet	30-58	3,2	5,38	4,70	14	21	39	11	3	12	plz
	Bt	58-103	2,8	6,27	4,94	46	14	11	7	5	17	glp
	C	>103	1,8	6,05	4,90	55	12	7	10	5	11	glp

Tekstura wg PTG: plz- pył zwykły, gl- glina lekka, glp- glina lekka pylasta.

Tabela II. Zawartość różnych form żelaza w poziomach genetycznych gleb płowych
Contents of various iron forms in genetic layers of Luvisols

Numer profilu	Poziom genetyczny	Miaższość [cm]	Fet	Feo	Fed	Fek	Fed/Fet	Feo/Fet	Feo/Fed
			g·kg ⁻¹						
1 Bachorzewo	Ap	0-23	13,88	0,50	0,71	0,21	0,05	0,04	0,70
	Et	23-43	12,25	0,45	0,65	0,20	0,05	0,04	0,69
	E/B	43-61	23,54	1,11	1,22	0,11	0,05	0,05	0,90
	Bt	61-111	29,05	1,03	1,05	0,20	0,04	0,04	0,97
	C	>111	18,51	0,30	0,69	0,39	0,04	0,02	0,44
2 Glewo	Ap	0-30	16,40	0,46	1,03	0,57	0,06	0,03	0,45
	Eet	30-58	14,86	0,42	1,02	0,59	0,07	0,03	0,42
	Bt	58-103	16,02	0,89	1,16	0,27	0,07	0,06	0,76
	C	>103	25,10	0,59	1,03	0,44	0,04	0,02	0,57

Objaśnienia symboli podano w metodyce.

w poziomach powierzchniowych. W większości poziomów genetycznych tych gleb przeważały formy amorficzne tlenków żelaza w porównaniu do form krystalicznych, co można tłumaczyć inhibitującym wpływem materii organicznej na procesy krystalizacji tych połączeń w glebie [12].

Dla określenia wskaźnika aktywności żelaza [12]) określono stosunek żelaza amorficznego do żelaza wolnego (Feo/Fed), który umożliwił określenie współzależności między aktywnymi formami żelaza a ich formami krystalicznymi [3]. W badanych glebach wskaźnik ten przyjmował większe wartości w profilu 1, w zakresie od 0,97 w poziomie Bt do 0,44 w poziomie C, a w profilu 2 od 0,76 – w Bt do 0,42 – w Eet. Wskaźniki aktywności żelaza były wyrównane w obrębie profili, co wskazuje na znaczny udział form amorficznych żelaza. Stwierdzenie przez *Schwertmana* [12] i *Raczk* [11] największych wartości tego wskaźnika w poziomach próchnicznych, nie znajduje potwierdzenia w przeprowadzonych badaniach (Tabela II).

Analiza całkowitej zawartości żelaza w profilach gleb płowych oraz jego form wolnych i amorficznych (aktywnych) stanowi dodatkowe, obok innych analiz gleboznawczych, źródło informacji o procesach zachodzących w glebach. Ma szczególne znaczenie w odniesieniu do gleb występujących na obszarze o nieciągłości litologicznej.

WNIOSKI

1. W poziomach genetycznych gleb płowych stwierdzono wyraźne wzbogacenie poziomów iluwialnych i zubożenie poziomów luvic w żelazo całkowite. Rozmieszczenie w profilach całkowitej zawartości żelaza, ma układ podobny, jak rozmieszczenie frakcji ilastej.

2. Zawartości żelaza wolnego i amorficznego również zmieniały się w profilach, co wiązać należy z przebiegającym w tych glebach procesem płowienia, czyli przebiegiem pedogenezy.

3. Zależności między zawartością żelaza aktywnego a zawartością żelaza całkowitego wskazują na wyraźne zróżnicowanie między poziomami powierzchniowymi a poziomami leżącymi głębiej, co wiązać należy z litogenezą.

H. Jaworska, M. Kobierski

THE DISTRIBUTION OF IRON FORMS IN LUVISOLS AS AN INDICATION OF SOIL FORMING PROCESSES

SUMMARY

Iron plays an important role in the pedogenesis. Distribution of its forms in soil can be qualitative and quantitative indexes of soil the transformation status. Different iron forms in soils of the Pojezierze Dobrzyńskie region were determined.

The total iron content (Fet) ranged from 1225 g/kg to 2905 g/kg and indicated an enrichment in the Bt horizon, and an impoverishment in the luvis horizon. Distribution of Fet in the soils was similar to that of the clay fraction. Similarly, changing free and amorphous iron contents was connected with genetic horizon variability. Differences between active and total iron content in the surface horizons and subsurface horizons were observed.

PIŚMIENNICTWO

1. Certificate of Analysis.: TILL-1, TILL-2, TILL-3 and TILL-4. Geochemical Soil and TILL References Materials. Canada, 1995, 1-7
2. *Cornell R.M., Schwertmann U.*: The influence of organic anions on the crystallization of ferrihydrite, *Clays Clay Miner.* 1979, 27, 402-410.
3. *Dąbkowska- Naskręt H.*: Wolne tlenki żelaza i ich wpływ na całkowitą powierzchnię właściwą gleb aluwialnych, *Rocz. Glebozn.* 1996, 47, 3/4, 23-29.
4. *Dąbkowska- Naskręt H., Jaworska H.*: Gleby płowe z utworów pyłowych Pojezierza Chelmińskiego- Dobrzyńskiego i Wysoczyzny Kaliskiej. Część I. Morfologia i właściwości fizykochemiczne, *Rocz. Glebozn.*, 1997, 48, 1/2, 59-68.
5. *Gałązka R.*: Geomorfologia Polski, PWN, Warszawa, 1972, 2.
6. *Karczewska A., Bartoszevska K., Szerszeń L.*: Żelazo w wybranych profilach gleb wytworzonych z piaskowców na terenie Parku Narodowego Gór Stołowych, *Zesz. Problem. Post. Nauk Roln.*, 1998, 464, 201-209.
7. *Konecka- Betley K.*: Zagadnienia żelaza w procesie glebotwórczym, *Rocz. Glebozn.* 1968, 19, 1, 51-97.
8. *Lindner L., Lamparski Z., Madeyska T., Marks L., Różycki S.Z.*: Czwartorzęd, osady, metody badań, stratygrafia: Wyd. PAE, Warszawa 1992, 574-590.
9. *Mehra O.P., Jackson M.L.*: Iron oxide removal from soils and clays by dithionite- citrate system, buffered with sodium dicarbonate, *Clays Clay Miner.* 1960, 7, 317-327.
10. *Raczuk J.*: Rozmieszczenie związków żelaza w glebach płowych Wysoczyzny Siedleckiej, *Rocz. Glebozn.* 2001, 52 suplement, 109-119.
11. *Schwertmann U.*: Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide, *Nature*, 1966, 212, 645-646.
12. *Schwertmann U.*: Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments, [In]: *Iron in Soils and Clay Minerals*, NATO, 1988, 261-301.
13. *Zagórski Z.*: Formy żelaza jako wskaźnik procesów pedo- i litogenezy w glebach niecałkowitych, *Rocz. Glebozn.* 2001, 52 suplement, 87-97.

ANNA KARCZEWSKA

**OCENA ZNACZENIA TLENKÓW ŻELAZA I MANGANU W SORPCJI
METALI CIĘŻKICH W GLEBACH ZANIECZYSZCZONYCH,
W ŚWIETLE EKSTRAKCJI SEKWENCYJNEJ**

**FUNCTION OF IRON AND MANGANESE OXIDES IN THE SORPTION OF HEAVY
METALS IN POLLUTED SOILS AS RELATED TO THE SEQUENTIAL EXTRACTION**

Instytut Gleboznawstwa i Ochrony Środowiska Rolniczego
Akademia Rolnicza
50-357 Wrocław, ul. Grunwaldzka 53
Dyrektor: prof. dr hab. T. Chodak

Przedstawiono wyniki ilustrujące udział frakcji związanych z tlenkami żelaza i manganu w całkowitej zawartości Cu, Pb, Zn oraz metaloidu As w 20 próbkach gleb zanieczyszczonych, na przykładzie stref ochronnych hut miedzi oraz rejonu polimetalicznego złoża Żeleźniak w Górach Kaczawskich

WSTĘP

Głównymi sorbentami metali ciężkich w glebach, w warunkach przyrodniczych Polski są minerały ilaste i substancja organiczna, tj. składniki kompleksu sorpcyjnego o największej pojemności sorpcyjnej wobec kationów. Uwodnione tlenki żelaza i manganu posiadają znacznie mniejszą wymienną pojemność sorpcyjną kationów [2, 4], jednak również wiążą metale ciężkie, zarówno występujące w roztworze glebowym w formie kationowej, jak anionowej lub skompleksowanej, przy czym mechanizm sorpcji wymiennej ma znaczenie mniejsze niż sorpcja specyficzna oraz współstrącanie [4, 5]. W efekcie tych procesów metale ciężkie mogą tworzyć formy okludowane w uwodnionych tlenkach manganu i żelaza o różnym stopniu krystalizacji. Tlenki żelaza są uważane w glebach za główne składniki sorbuujące metale obecne w formach anionowych, np. chromiany, molibdeniany czy arseniany [3-6]. Zagadnienie sorpcji zostało bardzo dobrze rozpoznane dla układów modelowych, a zdolność sorpcyjna czystych, syntetycznie preparowanych tlenków, takich jak getyt, hematyt, ferryhydrit, birnezyt, zależy od ich właściwości i warunków syntezy, była przedmiotem wielu opracowań [1-5]. Wykazano ponadto, że możliwa jest penetracja jonów metali w głąb cząstek uwodnionych tlenków żelaza, np. getytu [1]. Mnogość czynników wpływających na wiązanie metali w rzeczywistych układach glebowych sprawia, że w różnych glebach znaczenie uwodnionych tlenków manganu i żelaza dla wiązania metali ciężkich jest silnie różnicowane. Celem niniejszej pracy było przedstawienie różnicowanego udziału tlenków manganu oraz amorficznych i krystalicznych tlenków żelaza w sorpcji metali ciężkich w glebach zanieczyszczonych, zależnie od rodzaju metalu, jego pochodzenia oraz właściwości gleby.

MATERIAŁ I METODY

Próbki pobrano w 6 punktach na obszarach stref ochronnych hut miedzi Legnica i Głogów (z 2 poziomów: 5-15 cm i 30-40 cm) oraz w 6 punktach (w tym w 4 – tylko z poziomów powierzchniowych) w rejonie złoża Żeleźniak w Górach Kaczawskich, gdzie eksploatowano i przetwarzano polimetaliczne rudy zawierające m.in. As, Cu, Pb i Zn. W pobranych próbkach gleb oznaczono podstawowe właściwości: skład granulometryczny, zawartość węgla organicznego i odczyn (w 1 M KCl). Zbliżone do całkowitych zawartości metali ciężkich: Cu, Pb, Zn, Mn i Fe, a w próbkach z rejonu Żeleźniaka także As, oznaczono po shomogenizowaniu próbek i ich mineralizacji w stężonym kwasie nadchlorowym, prowadzonej z zawracaniem schłodzonych par. Koncentracje As i Pb w roztworach po mineralizacji oznaczano metodą ICP-AES, a koncentracje pozostałych metali – metodą płomieniową AAS na spektrofotometrze PU 9100X. Procedurę mineralizacji i oznaczanie metali prowadzono w 2 powtórzeniach, z których obliczano wartości średnie. Wynik oznaczenia traktowano jako precyzyjny, jeśli względne różnice między powtórzeniami nie przekraczały 2%. Dla oceny poprawności i wiarygodności oznaczeń całkowitych zawartości metali w glebach zastosowano 3 certyfikowane materiały referencyjne: WEPAL Soil Reference Material RTH 912 (Swiss Loess Soil), RSM 2709 (San Joaquin Soil) oraz RSM 2711 (Montana Soil), a także materiały referencyjne wewnętrzne. Wyniki oznaczeń uzyskane dla materiałów referencyjnych w żadnym z przypadków nie różniły się od wartości certyfikowanej więcej niż o 5%.

Do wyodrębnienia form metali zasorbowanych w glebie specyficznie, a także okludowanych w tlenkach manganu oraz w amorficznych i krystalicznych tlenkach żelaza zastosowano metodę sekwencyjnej ekstrakcji wg Zeiena i Brümmera [7], w której formy te wydzielane są jako pojedyncze, operacyjnie zdefiniowane, frakcje. Odczynniki stosowane do ekstrakcji zestawiono w tabeli I. Koncentracje pierwiastków w ekstraktach oznaczano tymi samymi metodami, co w roztworach po mineralizacji. Procedurę sekwencyjnej ekstrakcji prowadzono w 2 powtórzeniach, a wyniki uznawano za poprawne, jeśli względne różnice między powtórzeniami nie przekraczały 5%. Dla każdej próbki obliczono odzysk metali, definiowany jako stosunek sumy zawartości metali w 7 frakcjach, do zawartości całkowitej oznaczanej bezpośrednio. Wyniki ekstrakcji sekwencyjnej uznawano za satysfakcjonujące, jeśli odzysk pierwiastka pozostawał w granicach 80-120%. Tak duży zakres tolerancji przyjmowany jest często dla sekwencyjnej ekstrakcji, zwłaszcza dla tych procedur, w których wyodrębnia się wiele frakcji. W przypadku próbki 8A odzysk As pozostawał poniżej 80% i wyniósł 73%. Na podstawie uzyskanych wyników sekwencyjnej ekstrakcji obliczono udziały pro-

Tabela I. Frakcje metali w sekwencyjnej ekstrakcji wg Zeiena i Brümmera (7)
Metal species in sequential extraction acc. to Zeien and Brümmer (7)

Nr frakcji	Nazwa i opis frakcji	Odczynnik ekstrahujący	pH
1	łatwo rozpuszczalna i wymienna (ruchliwa)	IM NH_4NO_3	naturalne
2	specyficznie sorbowana	IM octan amonowy	6,0
3	związana z MnOx	IM $\text{NH}_2\text{OH}^+\text{HCl}^-$ + IM octan amonowy	6,0
4	związana z subst. organiczną	0,025M $\text{NH}_4\text{-EDTA}$	4,6
5	związana (okludowana) z amorficznymi FeOx	0,2M szczawian amonowy	3,25
6	związana (okludowana) z krystal. FeOx	0,2M szczawian amonowy + 1 M kwas askorbinowy	3,25
7	rezydualna	65% HClO_4	

centowe metali sorbowanych przez tlenki manganu (frakcja 3), amorficzne tlenki żelaza (frakcja 5) oraz krystaliczne tlenki żelaza (frakcja 6) w całkowitych zawartościach metali w glebach. Obliczono także współczynniki sorpcji metali przez wymienione 3 grupy tlenków, definiując je jako stosunek ilości danego metalu obecnego w danej frakcji do ilości oznaczanego w tej frakcji manganu (f3) lub żelaza (f5 i f6).

WYNIKI I DYSKUSJA

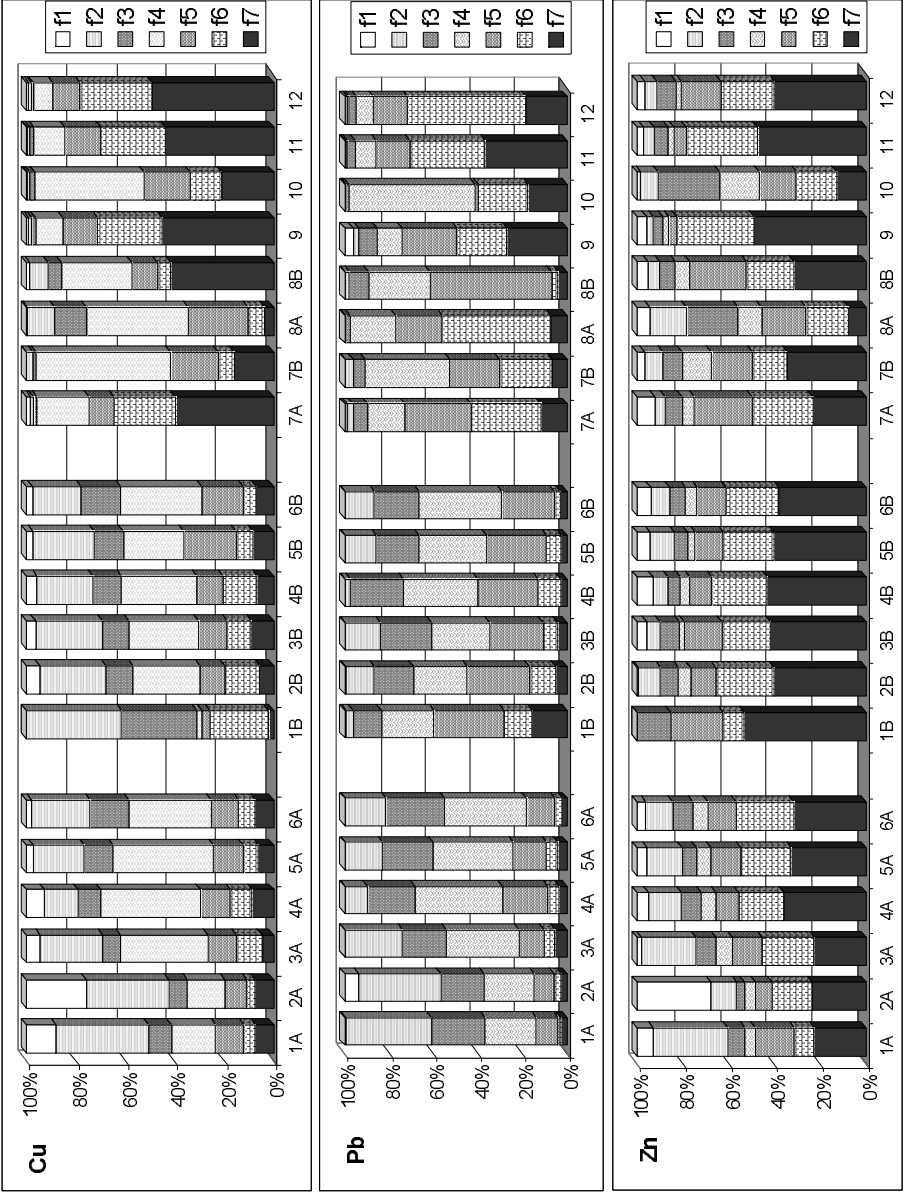
Dane dotyczące właściwości gleb oraz całkowitych zawartości metali zestawiono w tabeli II. Gleby stref ochronnych hut miedzi wykazują duże zróżnicowanie składu granulometrycznego i innych właściwości. Wraz ze wzrostem udziału frakcji ilastej rośnie w nich

Tabela II. Właściwości gleb i całkowite zawartości metali
Soil properties and total metal concentrations

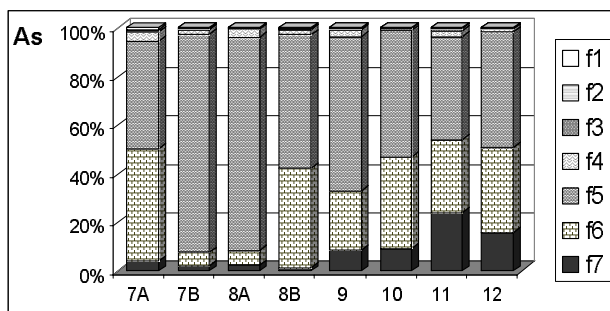
Nr	Grupa	Typ gleby	Udział % frakcji, mm <0,02 <0,002	pH	Corg (%)	Całkowite zawartości metali, mg/kg					
						Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	As
1A	LGOM Poziomy A	F	4 2	7,4	0,2	110	3300	271	116	36,2	n.o.
2A		BrWw	15 4	5,9	0,6	335	4950	1080	383	118	n.o.
3A		L	40 12	7,1	1,1	565	13 200	358	170	189	n.o.
4A		L	42 15	4,8	1,1	460	18 100	286	153	103	n.o.
5A		F	40 22	6,7	1,3	590	18 700	292	127	80	n.o.
6A		F	54 31	7,0	2,3	1120	43 300	248	99	104	n.o.
1B	LGOM Poziomy B	F	10 5	5,6	0,04	85	4130	10,6	11,0	24,0	n.o.
2B		BrWw	16 5	5,1	0,1	312	4390	35,0	40,5	24,2	n.o.
3B		L	53 24	6,7	0,1	283	19 500	35,2	38,5	35,2	n.o.
4B		L	45 25	4,9	0,2	245	21 600	24,5	36,5	37,2	n.o.
5B		F	52 29	5,5	0,9	2060	40 800	26,0	53,0	59,8	n.o.
6B		F	74 54	5,8	1,3	2560	75 000	38,0	74,0	81,5	n.o.
7A	Rejon Żeleźniaka	F	33 7	4,7	2,1	1020	31 000	38	380	121	267
7B		F	53 21	5,8	5,1	610	46 900	365	792	1480	4650
8A		F	30 9	6,1	3,0	3800	92 400	1380	494	1150	1266
8B		F	43 7	5,3	0,9	535	31 700	34	287	160	262
9		BrWw	36 4	3,6	3,4	995	21 500	31	978	390	1030
10		BrWw	34 6	6,0	7,8	7840	101 000	181	292	2490	8670
11		BrWw	39 5	4,7	1,8	1060	25 100	48,5	118	175	950
12		BrK	36 7	6,6	2,1	305	10 700	57	716	75	96

Symbole zastosowane dla typów (i podtypów) gleb:

BrK – gleba brunatna kwaśna, BrW – gleba brunatna właściwa, BrWw – gleba brunatna właściwa wylugowana, L – gleba płowa, F – mada rzeczna



Ryc. 1. Specjacja Cu, Pb i Zn w badanych glebach.
Speciation of Cu, Pb, and Zn in soils.



Ryc. 2. Specjacja As w badanych glebach rejonu Żeleźniaka
Speciation of As in soils from the vicinity of Żeleźniak

także zawartość całkowita Fe i Mn. Poziomy powierzchniowe (A) tych gleb zawierają duże ilości Cu i Pb, (w zakresie – odpowiednio: 248-1080 mg/kg Cu oraz 99-383 mg/kg Pb), pochodzących głównie z depozycji pyłów hutniczych. Poziomy podpowierzchniowe (B) zawierają natomiast znacznie mniejsze ilości metali, przede wszystkim pochodzenia pedogenicznego. Gleby rejonu Żeleźniaka również wykazują duże zróżnicowanie właściwości. Próbkę powierzchniową (A) pobraną w punktach 7 i 8, zawierają materiał pochodzenia aluwialno-deluwialnego, naniesiony głównie przez wody strumienia Olszanka z wyżej położonych partii stoków, dlatego obserwuje się w tych punktach silne zróżnicowanie właściwości, w tym składu granulometrycznego, między poziomami powierzchniowymi i podpowierzchniowymi. We wszystkich próbkach z rejonu Żeleźniaka stwierdzono wysokie zawartości As, w zakresie 96-12700 mg/kg, ale także wysokie koncentracje Pb, Zn i Cu. Najbardziej wzbogacone w metale były próbki gleb 8A oraz 10 (tabela II).

Wyniki sekwencyjnej ekstrakcji wskazują, że udział form poszczególnych metali sorbowanych przez tlenki Mn i Fe jest silnie zróżnicowany i waha się w szerokich granicach, co ilustrują wykresy (ryc.1, 2) oraz zbiorcze dane zestawione w tabeli III. Tlenki manganu wiążą <1-30 % całkowitej zawartości Cu, 1-26 % Pb, 4-27% Zn oraz <1% As. Amorficzne tlenki żelaza wiążą 3-24% Cu, 1-54% Pb, 3-25% Zn oraz 42-90% As, a tlenki krystaliczne: 3-29% Cu, 1-53% Pb, 9-34% Zn oraz 5-46% As. Silne zróżnicowanie przedstawionych wyników jest niewątpliwie efektem zróżnicowania całkowitych zawartości metali oraz właściwości gleb, w tym m.in. ich warunków powietrzno-wodnych i obecności komponentów odpowiadających za sorpcję metali ciężkich.

Porównanie procentowych udziałów poszczególnych form metali ciężkich w poziomach powierzchniowych LGOM-u i Żeleźniaka wskazuje, że w glebach zanieczyszczonych emisjami hutniczymi tlenki manganu mają znacznie większy udział w sorbowaniu Cu i Pb niż ma to miejsce w glebach dawnego obszaru górniczego rud polimetalicznych. Przyczyny takiego zróżnicowania nie są jasne, a ich jednoznaczne określenie wymagałoby wykonania specyficznych badań.

Wyniki analiz pozwalają na sformułowanie stwierdzenia, że tlenki manganu MnOx mają znacznie mniejszy udział w sorbowaniu Cu, Pb i Zn niż tlenki żelaza FeOx, zarówno amorficzne, jak i krystaliczne. Znaczniejszy udział MnOx w sorpcji metali zaznaczył się jedynie w przypadku Zn dla próbek 8A i 10, silnie wzbogaconych w ten pierwiastek (ryc. 1). Należy jednak zaznaczyć, że udziały procentowe metali sorbowanych w poszczególnych frakcjach

Tabela III. Udział frakcji metali zasorbowanych/okludowanych przez tlenki Mn i Fe w całkowitej zawartości metali (%)

Contributions of metal fractions sorbed / occluded by Mn and Fe oxides, to total metal concentrations (%)

Grupa	Wartość	Cu			Pb			Zn			As		
		D	f5	f6	C	f5	f6	B	f5	f6	D	f5	f6
1-6 A	min	7,3	8,9	3,3	19,5	9,0	1,2	3,5	7,3	8,6	n.o		
	max	15,6	12,2	10,3	26,0	20,5	5,2	8,9	17,2	25,1			
	średnia	10,2	11,2	6,7	22,3	13,1	3,8	7,3	12,2	19,3			
1-6B	min	10,8	3,1	6,7	12,6	23,8	6,7	5,5	9,5	9,0			
	max	30,4	21,1	23,8	24,0	31,6	12,6	14,5	23,2	25,4			
	średnia	15,2	11,3	13,7	19,3	27,5	9,6	8,4	14,5	20,4			
7A-12	min	0,7	10,0	5,3	1,2	1,3	3,0	4,1	3,5	15,2	0,1	42,5	5,3
	max	12,9	24,1	29,1	8,6	54,5	52,9	27,0	25,3	33,7	0,8	89,6	46,3
	średnia	3,4	15,3	17,2	4,8	23,1	29,7	11,3	16,2	23,4	0,3	60,3	28,2

Tabela IV. Współczynniki sorpcji metali na tlenkach Mn i Fe, mg/g

Coefficients of metal sorption on Mn and Fe oxides, mg/g

Grupa	Wartość	Cu			Pb			Zn			As		
		F3 /Mn3	f5 /Fe5	f6 /Fe6	f3 /Mn3	f5 /Fe5	f6 /Fe6	f3 /Mn3	f5 /Fe5	F6 /Fe6	f3 Mn3	f5 /Fe5	f6 /Fe6
1-6 A	min	64,2	3,5	0,9	42,7	1,6	0,2	15,2	1,6	1,4	n.o.		
	max	985	84,3	18,2	1090	30,2	6,4	105	14,9	10,6			
	średnia	367	28,2	7,3	377	12,2	1,9	47,9	6,3	4,6			
1-6B	min	2,7	0,3	0,1	9,1	1,9	0,1	3,1	1,1	0,5			
	max	59,4	2,9	2,7	65,9	9,5	2,6	64,2	5,2	3,3			
	średnia	22,9	1,5	0,9	35,5	4,8	0,7	19,6	2,6	1,3			
7A-12	min	2,2	0,2	0,1	3,2	0,2	0,1	36,8	2,0	2,0	2,2	5,7	5,0
	max	58,0	9,7	2,3	1101	53,5	21,7	1007	25,3	14,2	123	304	77,6
	średnia	21,7	3,3	1,3	187	13,4	8,5	253	7,7	6,1	23,7	112	20,7
wszystkie	min	2,2	0,2	0,1	3,2	0,2	0,1	3,1	1,1	0,5			
	max	985	84,3	18,2	1101	53,5	21,7	1007	25,3	14,2			
	średnia	126	10,3	2,9	198	10,5	4,2	122	5,7	4,2			

nie odzwierciedlają faktycznej zdolności sorpcyjnej, a jedynie odpowiadają aktualnym warunkom panującym w glebie, określonym przez dopływ metali ciężkich oraz zróżnicowaną zawartość tlenków Mn i Fe w różnych glebach (tabela II). Dlatego wydaje się, że bardziej obiektywną miarą zdolności sorpcyjnej (zdolności okludowania metali) są obliczone wskaźniki sorpcji (tabela IV), które informują o relacjach ilościowych między metalem „sorbowanym” (okludowanym) i wiążącymi go tlenkami Mn i Fe. Wartości tych wskaźników wykazują w badanych glebach bardzo duże zróżnicowanie. Uwagę zwracają szczególnie wysokie wartości współczynników sorpcji na tlenkach Mn, stwierdzone dla Cu i Pb w poziomach A gleb rejonu hut miedzi oraz dla Pb i Zn w glebach rejonu Żeleźniaka. Maksymalne wartości współczynników sorpcji Pb i Zn na tlenkach manganu przekraczają 1000 mg/1 g

Mn, tzn. osiągają maksymalne wartości zdolności sorpcyjnej birnezytu podawane przez niektóre źródła literaturowe [5, 6]. Obliczone współczynniki sorpcji układają się w szeregu: $\text{MnOx} > \text{FeOx amorficzne} > \text{FeOx krystaliczne}$, co jest zgodne z danymi literaturowymi dotyczącymi zdolności sorpcyjnych tlenków Fe i Mn [2,4,5].

Wyniki sekwencyjnej ekstrakcji arsenu w glebach rejonu Żeleźniaka pokazują odmienny obraz sorpcji tego pierwiastka na uwodnionych tlenkach Fe i Mn. Arsen, tworzący w glebach formy anionowe, wiązany jest głównie przez tlenki żelaza (ryc. 2), co potwierdzają liczne doniesienia literaturowe. Udział tlenków Mn w wiązaniu arsenu jest znikomy. Odzwierciedlają to wartości współczynników sorpcji, które – w przypadku sorpcji i okludowania arsenu przez tlenki Mn – są wielokrotnie niższe, niż analogiczne współczynniki dla metali kationowych (Cu, Pb, Zn), ze średnią wynoszącą 24 mg/g Mn. Jednocześnie wartości współczynników sorpcji arsenu na tlenkach Fe, zarówno amorficznych jak i krystalicznych, są wielokrotnie wyższe niż wartości odpowiednich współczynników sorpcji Cu, Pb lub Zn, i wynoszą średnio 112 i 21 mg/g Fe.

WNIOSKI

1. Udział tlenków Mn oraz amorficznych i krystalicznych tlenków Fe w wiązaniu metali ciężkich w glebach jest silnie zróżnicowany i uwarunkowany złożonymi czynnikami

2. Udział Cu i Pb wiązanych przez tlenki Mn jest w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi znacznie wyższy niż w glebach rejonu Żeleźniaka. Zależność ta wymaga wyjaśnienia.

3. Współczynniki sorpcji Cu, Pb i Zn na tlenkach Mn i Fe pozwalają na utworzenie szeregu wydajności sorpcji: $\text{Mn} \gg \text{Fe am.} > \text{Fe kr.}$

4. Arsen wiązany jest w glebie głównie przez amorficzne tlenki Fe, a współczynniki sorpcji As można uszeregować następująco: $\text{Fe am.} \gg \text{Mn} \sim \text{Fe kr.}$

A. Karczewska

FUNCTION OF IRON AND MANGANESE OXIDES IN THE SORPTION OF HEAVY METALS IN POLLUTED SOILS AS RELATED TO THE SEQUENTIAL EXTRACTION

SUMMARY

Presented are the contributions of fractions bound to iron and manganese oxides in total concentrations of Cu, Pb, Zn, and As in 20 samples of polluted soils collected in two regions: the protection zones of copper smelters and the vicinity of metal ore mining center Zeleznik in the Kaczawskie Mts. Sequential extraction was carried out according to the method by Zeien and Brummer, in which 7 fractions were separated; in this number those specifically bound (f2), occluded in manganese oxides (f3), as well as occluded in amorphous (f5) and crystalline (f6) iron oxides. Speciation results differed widely among the soils. Metal species bound to manganese oxides made up 1-20% of total Cu, 1-26% Pb, 4-27% Zn, and <1% As; those bound to amorphous iron oxides composed 3-24% Cu, 1-54% Pb, 3-25% Zn, and 42-90% As; whereas those bound to crystalline iron oxides constituted 3-29% Cu, 1-53% Pb, 9-34% Zn, and 5-46% As.

On the basis of f3, f5 and f6 fractions, "sorption coefficients" were calculated which determine the capacities of soil components to bind metals. Those coefficients, figured up for cationic metals make the following order: $\text{MnOx} \gg \text{FeOx am.} > \text{FeOx cr.}$, whereas the sequence of As sorption coefficients is: $\text{FeOx am.} \gg \text{MnOx} \sim \text{FeOx cr.}$

PIŚMIENNICTWO

1. *Brümmer G.W., Gerth J., Tiller K.G.*: Reaction kinetics of the adsorption and desorption of nickel, zinc and cadmium by goethite. I. Adsorption and diffusion of metals. *J. Soil Sci.* 1988, 39, 37-52.
2. *Dixon J.B., Weed S.B.* (ed.): Minerals in soil environment. SSSA Book Series, Madison, Wisconsin, 1989, 1244.
3. *Karczewska A., Spiak Z., Borggaard O.K., Raben-Lange B.*: Chromate sorption and reduction on humic acids and iron oxides. W: "The role of humic substances in the ecosystem and environmental protection", Proceedings of the 8th IHSS, PTHS Wrocław, 1997, 753-758.
4. *McBride M.B.*: Environmental chemistry of soils. Oxford University Press, New York, NY, 1994.
5. *McKenzie R.M.*: The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. *Aust. J. Soil Res.* 1980, 18, 61-73.
6. *Schwertmann U., Cornell R.M.*: Iron oxides in the laboratory. Preparation and characterization. VCH Verlag, Weinheim, Germany, 1991.
7. *Zeien H., Brümmer G.W.*: Ermittlung der Mobilität und Bindungsformen von Schwermetallen in Böden mittels Sequentieller Extraktionen. *Mitt Dtsch Bodenkundl Gesellsch.* 1991, 66/I, 439-442.

JACEK CZEKAŁA, ANDRZEJ MOCEK, MONIKA JAKUBUS, WOJCIECH OWCZARZAK

ANALIZA SEKWENCYJNA ŻELAZA I MANGANU W KOMPOSTACH Z UDZIAŁEM OSADU ŚCIEKOWEGO I ODPADU TYTONIOWEGO

SEQUENTIAL ANALYSIS OF IRON AND MANGANESE IN COMPOST CONSISTED OF SEWAGE SLUDGE AND TOBACCO WASTE

Katedra Gleboznawstwa
Akademia Rolnicza w Poznaniu
60-623 Poznań, ul. Mazowiecka 42
Kierownik: prof. dr hab. A. Mokek

Badano zmiany frakcji żelaza i manganu w kompostach samego osadu ściekowego oraz z dodatkiem odpadu przemysłu tytoniowego. Udział metali w poszczególnych frakcjach operacyjnych różnił się w zależności od rodzaju kompostu i czasu inkubacji.

WSTĘP

Osady ściekowe, przed zastosowaniem w rolnictwie, poddaje się często kompostowaniu z różnymi dodatkami organicznymi [8, 9, 13]. Zachodzące przemiany mają korzystny wpływ na przekształcenia substancji organicznej i zmniejszenie toksyczności wielu związków organicznych, będących składnikami osadów. Mniej wiadomo, natomiast, o zmianach połączeń metali ciężkich zachodzących podczas kompostowania osadu ściekowego. Celem pracy było określenie zmian we frakcjach żelaza i manganu podczas inkubacji samego osadu oraz z dodatkiem odpadu tytoniowego.

MATERIAŁ I METODY

Doświadczenie inkubacyjne obejmowało kombinacje z samym osadem oraz mieszaninę osadu z odpadem tytoniowym w proporcji 50% + 50% (v/v). Przeprowadzono je w warunkach temperatury pokojowej w okresie 98 dni, a podstawowe właściwości obu komponentów przedstawiono w tabeli I.

Całość dobrze wymieszano, umieszczając w pojemnikach plastikowych o objętości 10 dm³. Mieszanie materiałów powtarzano dodatkowo co dwa tygodnie. Komposty w okresie badawczym utrzymywano w wilgotności 50-60%. Analizy wybranych właściwości materiałów wyjściowych wykonano następującymi metodami :

- pH-H₂O – konduktometrycznie,
- popiół surowy – po spaleniu materii organicznej w piecu muflowym w temperaturze 550°C,
- całkowitą zawartość węgla organicznego metodą oksydometryczną,
- całkowitą zawartość azotu metodą Kjeldahla,

Tabela I. Wybrane właściwości osadu ściekowego i odpadu tytoniowego
Selected properties of sewage sludge and tobacco waste

Wyszczególnienie	Jednostka	Osad ściekowy	Odpad tytoniowy
pH-H ₂ O	–	7,6	8,0
C _{org.} - C _{org.}	g/kg s.m. - DM	254,0	321,0
N _{org.} - N _{tot.}	g/kg s.m. - DM	30,0	23,0
C : N	–	8,5	14,0
Fe	mg/kg s.m. - DM	9440,0	2471,0
Mn	mg/kg s.m. - DM	112,0	161,0

- żelazo i mangan metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, po wcześniejszej mineralizacji próbek w temp. 550°C i rozтворzeniu pozostałości w HF, a następnie rozpuszczeniu pozostałości w roztworze 6 mol/dm³ HCl,

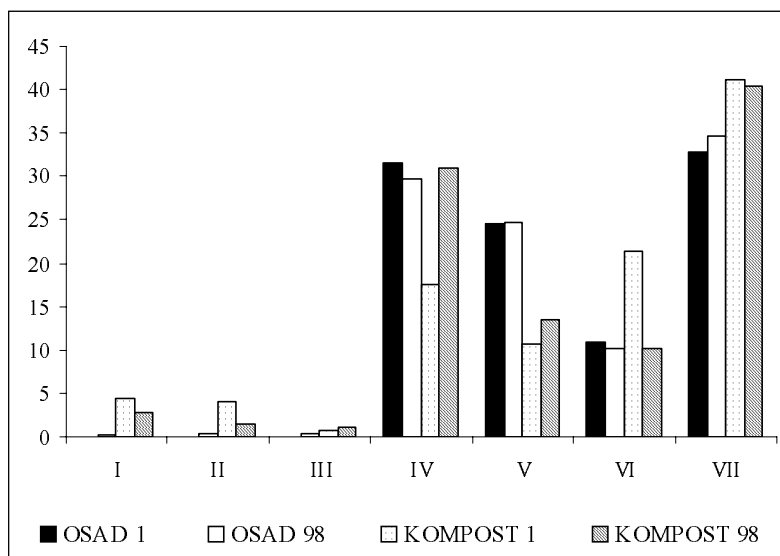
- analizę sekwencyjną kompostów pobranych w 1 i 98 dniu doświadczenia wykonano metodą Zeiena i Brümmera [16]. Wyróżnia ona siedem frakcji:

Fr.I – łatwo rozpuszczalna, Fr. II – wymienna, Fr. III – związana z tlenkami manganu (MnO_x), Fr. IV – związana z substancją organiczną, Fr. V – związana z amorficznymi tlenkami żelaza (FeO_x), Fr. VI – związana z krystalicznymi tlenkami żelaza (FeO_x), Fr. VII – rezydualna.

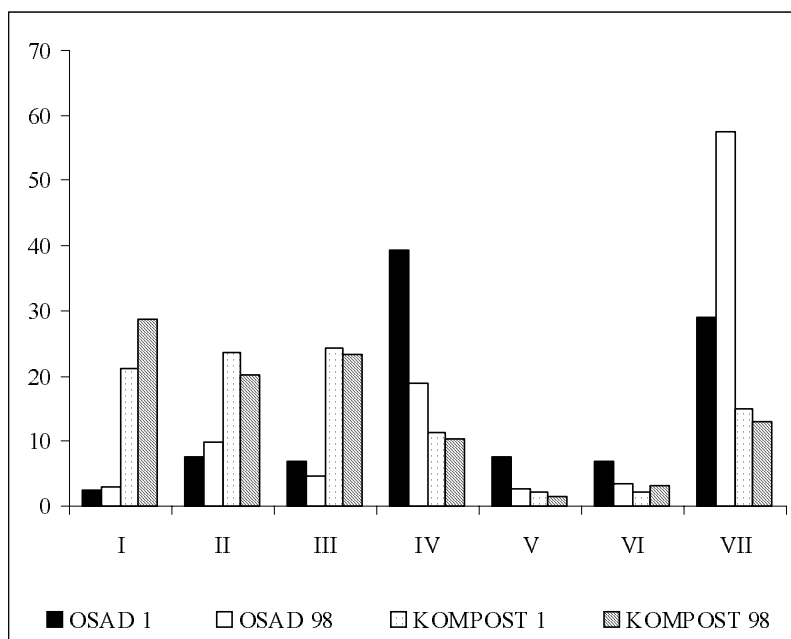
WYNIKI

Przemiany połączeń żelaza i manganu w inkubowanych materiałach były zróżnicowane i odmienne dla każdego pierwiastka. Żelazo charakteryzowało się mniejszą dynamiką przemian (Ryc. 1) w porównaniu do manganu (Ryc. 2). Z danych wynika (Ryc. 1), że już w dniu założenia doświadczenia, żelazo występowało przede wszystkim we frakcjach połączeń trudno rozpuszczalnych (Fr. V do VII), stanowiących w sumie 68,2% ogólnej jego zawartości (12,053 g/kg s.m.). W przypadku manganu wartość ta wynosiła 43,6% (141,0 mg/kg s.m.). Uwagę zwraca zróżnicowane rozmieszczenie obu pierwiastków w poszczególnych frakcjach. Połączenia żelaza z amorficznymi tlenkami żelaza (Fr.V) stanowiły 24,5%, a na powierzchni silnie skryształizowanych tlenków żelaza (Fr.VI) 10,8% ogólnej ilości pierwiastka. Dla manganu wartości te wynosiły odpowiednio 7,7% i 6,8% (Ryc. 2). Druga różnica ujawniła się w połączeniach uważanych za łatwo rozpuszczalne, reprezentowanych przez frakcje I-III. Udział żelaza w ich sumie wynosił zaledwie 0,20%, a manganu 15,1% zawartości ogólnej.

Nie stwierdzono większych zmian udziału połączeń żelaza w poszczególnych frakcjach z czasem kompostowania samego osadu, które ujawniły się z kolei w manganie. Zmiany te dotyczyły głównie połączeń manganu ze związkami organicznymi (Fr.IV), których udział zmniejszył się w okresie badań 39,3% do 19,0% po zakończeniu badań. Podobny trend wykazał mangan związany z frakcją amorficznych i skryształizowanych tlenków żelaza (Fr. V i VI). Stwierdzono natomiast brak większych różnic udziału żelaza we frakcji rezydualnej (Ryc. 1), które z kolei wystąpiły w manganie. Udział tych połączeń (Fr.VII) manganu wzrósł z 29,1 do 57,5% (Ryc. 2).



Ryc. 1. Procentowy udział żelaza we frakcjach kompostu w procesie kompostowania (1 i 98 dzień).
Percentage share of iron in fractions of compost during composting process (1st and 98rd day).



Ryc. 2. Procentowy udział manganu we frakcjach kompostu w procesie kompostowania (1 i 98 dzień).
Percentage share of manganese in fractions of compost during composting process (1st and 98rd day).

Dodatek odpadu tytoniowego do osadu już w pierwszym dniu przyczynił się do zwiększenia udziału żelaza (44 krotnie) i manganu (czterokrotnie) w połączeniach łatwo rozpuszczalnych (Fr. I-III). Zmniejszył się natomiast udział żelaza w połączeniach z amorficznymi tlenkami tego pierwiastka (Fr.V). W pierwszym dniu wyniósł on 24,5% w samym osadzie i 10,7% w mieszaninie osad + odpad tytoniowy oraz 24,7% i 13,5% w dniu zakończenia badań. Z kolei we frakcji rezydualnej (Fr.VII) ujawnił się niewielki wzrost udziału żelaza po dodaniu odpadu tytoniowego tylko w 1 dniu (z 32,9 do 41,2 %). W przypadku manganu nastąpiło znaczące zmniejszenie się jego udziału w omawianej frakcji z 29,1% w samym osadzie do 15,0% po dodaniu odpadu tytoniowego. W 98 dniu odpowiednio z 57,5 do 13,1%. Można więc powiedzieć, że odpad tytoniowy dodany do osadu spowodował zdecydowanie większe i głębsze zróżnicowanie zmian w połączeniach manganu, które odbyły się głównie kosztem połączeń trudno rozpuszczalnych.

DYSKUSJA

Osady ściekowe kompostowane bez dodatków organicznych nie ulegają większym przemianom chemicznym, co spowodowane może być brakiem łatwo dostępnych dla drobnoustrojów połączeń węgla i azotu [1]. Skutkiem tego jest mała liczebność drobnoustrojów i grzybów w osadzie oraz niska aktywność mikrobiologiczna obserwowana przed i po kompostowaniu samego osadu [11]. Dodatek bioodpadów do osadów poprawia relacje między węglem i azotem [2, 9,14], sprzyja wzmożonej aktywności drobnoustrojów [11,14] oraz obserwuje się zmiany ilościowe i jakościowe związków próchnicznych i azotu w kompostach [2,3].

W procesie kompostowania osadu ściekowego z materiałami organicznymi uczestniczą również metale ciężkie występujące w osadach w różnych połączeniach i zmiennym udziale w poszczególnych frakcjach [7]. To z kolei może mieć wpływ na mobilność danego pierwiastka po wprowadzeniu do gleby, i jego potencjalną dostępność dla roślin.[6, 12].

Ujawnione w pracy różnice w chemizmie żelaza i manganu potwierdzają wcześniejsze doniesienia [5] i są one wynikiem między innymi właściwości obu pierwiastków. Żelazo występuje często na trzecim stopniu utlenienia [10], którego połączenia są słabo rozpuszczalne, tak w glebie, jak i w kompostach [5]. W odniesieniu do badanych materiałów dotyczy to przede wszystkim form żelaza znajdujących się we frakcji rezydualnej oraz amorficznych i skrzystalizowanych formach tlenkowych. Dlatego zaobserwowane zmiany udziału żelaza po dodaniu odpadu tytoniowego miały miejsce przede wszystkim w obrębie tych frakcji. Z kolei przemiany manganu były odmienne, bowiem z połączeń trudno rozpuszczalnych oraz z frakcji organicznej pierwiastek ten pod wpływem odpadu tytoniowego został przemieszczony głównie do połączeń łatwo rozpuszczalnych. Zmiany te determinowane były częściowo odczynem, którego wartość dla osadu wynosiła w pierwszym dniu pH 7,6 a w 98 dniu 6,1, dla kompostu odpowiednio pH 8,0 i 9,0 . Według Hermsa [5] odczyn odgrywa istotną rolę w przemianach manganu, co związane jest między innymi z występowaniem manganu na trzech stopniach utlenienia [10] i tworzeniem się jego wielu form. Duże znaczenie w tych przemianach odgrywa również materia organiczna, szczególnie łatwo mineralizująca się, oraz produkty jej rozkładu, z którymi mangan tworzy połączenia kompleksowe, łatwo rozpuszczalne przy pH 7-8 [5]. Mając na uwadze skład chemiczny odpadu tytoniowego, jak i uzyskane wyniki można w pełni potwierdzić przytoczone wyżej konkluzje.

zje [5] odnośnie roli materii organicznej w przemianach manganu. Tym bardziej, że związki te przy jednocześnie niewielkim wiązaniu manganu przez tlenki żelaza w badanym materiale mogły mieć wraz z odczynem znaczącą rolę w transformacji pierwiastka do frakcji uważanych za łatwo rozpuszczalne.

WNIOSKI

1. Żelazo w samym osadzie występowało przede wszystkim w połączeniach trudno rozpuszczalnych niezależnie od czasu inkubacji, a dodatek odpadu tytoniowego spowodował zmiany udziału pierwiastka głównie w powyższych frakcjach w tym i rezydualnej.

2. Mangan w odróżnieniu od żelaza charakteryzował się intensywniejszymi przemianami, szczególnie w kompoście z dodatkiem odpadu tytoniowego. Nastąpił duży wzrost udziału manganu we frakcjach łatwo rozpuszczalnych a jego spadek we frakcji rezydualnej.

J. Czekala, A. Mocek, M. Jakubus, W. Owczarzak

SEQUENTIAL ANALYSIS OF IRON AND MANGANESE IN COMPOST CONSISTED OF SEWAGE SLUDGE AND TOBACCO WASTE

SUMMARY

The incubation experiment were conducted with sewage sludge solely and jointly with tobacco waste. Results show that iron and manganese have undergone different transformations. Iron in the sewage sludge occurred basically in less soluble chemical forms and the addition of tobacco influenced changes only within these bonds. On the other hand, manganese in the sludge was found mainly in the residual and bounds organic fraction. The addition of tobacco waste have notably increased the pool of readily soluble manganese.

PIŚMIENNICTWO

1. *Czekala J.*: Wybrane właściwości osadów ściekowych z oczyszczalni regionu Wielkopolski. Cz.II. Zawartość węgla i azotu we frakcjach związków próchnicznych. *Acta Agrophysica*, 2002, 70, 83-90.
2. *Czekala J.*: Zmiany ilościowe węgla i azotu związków próchnicznych powstających podczas inkubacji osadu ściekowego i obornika. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 2003, 494, 61-68.
3. *Czekala J., Jakubus M.*: Properties of humic compounds derived from composted sewage sludge with tobacco dust. *Humic Substances in Ecosystems*. Ed. Zaujec A., Gonet G.G., Bielek P., Bratislava, Nitra. 1998, 2, 71-75.
4. *Flis-Bujak M., Baran S., Żukowska G.*: Właściwości materii organicznej wybranych odpadów o charakterze nawozowym. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.*, 1996. 436, 147-152.
5. *Herms U.*: Untersuchungen zur Schwermetalllöslichkeit in kontaminierten Böden und kompostierten Siedlungsabfällen in abhängigkeit von Bodenreaktion, Redoxbedingungen und Stoffbestand. Dissertation, Kiel, 1982, 110-133.
6. *Hooda P.S., Alloway B.J.*: Changes in operational fractions of trace metals in two soils during two-years of reaction time follwing sewage sludge treatment. *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 1994, 57, 289-311.
7. *Jakubus M., Czekala J.*: Heavy metal speciation in sewage sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2001, 10, 4, 245-250.

8. *Kalembasa S.*: Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych. W: Substancje humusowe w glebach i nawozach. (ed). Dębska B, Gonet S.S., PTSH, Wrocław, 2003, 63-93.
9. *Krzywy E., Iżewska A.*: Gospodarka ściekami i osadami ściekowymi. Wyd. Akademii Rolniczej w Szczecinie, 2004.
10. *Lindsey W.I.*: Chemical equilibria in soils. J.Wiley & Sons, N.York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979, 128-161.
11. *Nguyen Thi B.L., Obertyńska E.*: Wpływ osadu ściekowego na niektóre mikroorganizmy glebowe pod uprawą kukurydzy. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2003, 494, 305-314.
12. *Piotrowska M.*: Metody oceny przydatności osadów ściekowych bytowych w rolnictwie. W: Wybrane zagadnienia związane z chemicznym zanieczyszczeniem gleb. Kabata-Pendias A. (ed.), PAN – „Człowiek i środowisko”, Wyd. PAN, Wrocław, Warszawa, Kraków, Gdańsk, Łódź, 1989, 83-100.
13. *Siuta J., Wasiak G.*: Kompostowanie odpadów i użytkowanie kompostu. Monografia 2000, IOS, Warszawa.
14. *Szwed A.*: Badania modelowe nad kompostowaniem pyłów tytoniowych z innymi odpadami pochodzenia roślinnego. 2003. Rozprawy Naukowe, AR Lublin, 270.
15. *Zeien H., Brümmer G.W.*: Chemische Extraction zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Boden. Mitteilun. Dtsch. Bodenkunsl. Gesellsch. 1989, 59,1, 505-510.

CEZARY KABALA, JAROSŁAW WILK

ANALIZA SPECJACYJNA ŻELAZA I CYNKU W GLEBACH NAWADNIANYCH ŚCIEKAMI KOMUNALNYMI

SEQUENTIAL EXTRACTION OF IRON AND ZINC IN SOILS IRRIGATED WITH MUNICIPAL WASTEWATER

Instytut Gleboznawstwa i Ochrony Środowiska Rolniczego
Akademia Rolnicza
50-357 Wrocław, ul. Grunwaldzka 53
e-mail: kabala@ozi.ar.wroc.pl
Dyrektor Instytutu: prof. dr hab. T. Chodak

Oznaczono formy żelaza i cynku w glebach nawadnianych ściekami komunalnymi na polach irygowanych Wrocław – Osobowice metodą ekstrakcji sekwencyjnej według Zeiena i Bruemmera. Stwierdzono, że żelazo występuje głównie w krystalicznych formach tlenków i wodorotlenków oraz w połączeniach organicznych. Cynk związany jest w tlenkach żelaza i połączeniach organicznych, ale nawet do 47% całkowitej zawartości stanowią formy mobilne w środowisku glebowym.

WSTĘP

Wieloletnie nawadnianie ściekami komunalnymi wiąże się z dostarczeniem do gleby znacznych ilości substancji organicznej oraz makro- i mikrośladników, które w pierwszej kolejności intensywnie pobierane są przez rośliny uprawiane na polach irygowanych, lecz w części podlegają stopniowej akumulacji, głównie w powierzchniowej warstwie gleb [3]. Badania prowadzone na polach irygacyjnych we Wrocławiu – Osobowicach, gdzie nawadnianie ściekami trwa ponad 100 lat, wykazały wyraźne nagromadzenie cynku w warstwie próchnicznej niektórych gleb [9], wykraczające ponad poziom dopuszczalny w glebach użytkowanych rolniczo [7]. W takiej sytuacji istotne jest pytanie o formy cynku w środowisku glebowym oraz o wpływ podstawowych komponentów i właściwości fizykochemicznych gleby na aktywność tego metalu. Z licznych prac dotyczących form cynku w glebach wynika, że istotną rolę w sorpcji tego pierwiastka odgrywają tlenki i wodorotlenki żelaza [5]. Relacje między żelazem i cynkiem w glebach nawadnianych ściekami komunalnymi mogą kształtować się odmiennie niż w innych glebach, w których koncentracja żelaza jest relatywnie stała. W glebach pól irygowanych ściekami zawartość żelaza wykazuje znacznie większą dynamikę wynikającą zarówno z wnoszenia żelaza ze ściekami, jak też z dużej mobilności zredukowanych form żelaza w warunkach nadmiernego uwilgotnienia gleby [8].

Celem podjętych prac było określenie form występowania cynku w glebach poddanych długotrwałemu, intensywnemu nawadnianiu ściekami komunalnymi w nawiązaniu do form żelaza oraz podstawowych właściwości fizykochemicznych gleb pól irygacyjnych we Wrocławiu-Osobowicach.

CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU BADAŃ I METODYKI

Kompleks pól irygacyjnych miasta Wrocławia, zajmujący obecnie powierzchnię około 1050 ha, uruchomiony został w 1881 roku na 415 ha i rozbudowany w latach 1921-1934 o kolejne 635 ha [3]. Do roku 2000 obciążenie ściekami wynosiło około 5000 mm/rok, lecz po uruchomieniu centralnej oczyszczalni ścieków sukcesywnie spada (około 2000 mm/rok w roku 2002). Pola irygacyjne położone są w dolinie rzeki Odry, na obszarze występowania mąd rzecznych, w przewadze lekkich (piaszczystych), ale z lokalną domieszką gleb wytworzonych z glin, lub nawet ilów. Średnia roczna suma opadów atmosferycznych (dla stulecia 1901-2000) wynosi 583 mm [4]. Niemal cały obszar pól irygacyjnych jest użytkowany rolniczo, jako intensywne łąki 2-3 kośne [3].

Do analizy wytypowano 5 gleb nawadnianych ściekami, różniących się uziarnieniem i właściwościami fizykochemicznymi (numery próbek: 3-7), oraz 2 gleby z obszaru sąsiadującego z polami irygacyjnymi (numery próbek: 1 i 2) – jako próby kontrolne, to jest reprezentujące gleby nie nawadniane ściekami (Tabela I). Próbki z poziomu próchnicznego (głębokość 5-15 cm) pobrano w czerwcu 2002 roku. W próbkach oznaczono skład granulometryczny zgodnie z normą PN-R-04033 (metodą areometryczno-sitową), pH w wodzie destylowanej i 1 mol l⁻¹ KCl (potencjometrycznie) oraz zawartość węgla organicznego (metodą *Tiurina*). Specjację form żelaza i cynku wykonano metodą *Zeiena i Bruemmera* [11] z wydzieleniem 7 frakcji, których uproszczone zestawienie zamieszczono w Tabeli II. Oznaczenie zawartości metali w wyciągach wykonano techniką AAS, z wykorzystaniem referencyjnych materiałów glebowych o certyfikowanej całkowitej zawartości żelaza i cynku. Przy analizie wyników frakcjonowania metali należy pamiętać o licznych udokumentowanych ograniczeniach stosowanych metod, a w szczególności, że wydzielane frakcje są zdefinio-

Tabela I. Podstawowe właściwości fizykochemiczne badanych gleb
Selected basic properties of soils under investigation

Numer gleby	Udział (%) frakcji ziarnowych o średnicy (mm)			pH		Węgiel organiczny (%)
	2,0-0,05	0,05-0,002	<0,002	H ₂ O	KCl	
1	72	18	10	4,5	3,8	2,08
2	64	21	15	5,2	4,5	2,39
3	98	1	1	6,2	5,9	0,89
4	73	22	7	5,6	5,1	1,93
5	73	20	7	6,1	5,6	3,60
6	67	29	4	7,3	7,1	2,21
7	54	37	9	5,3	4,8	2,95

wane „operacyjnie” i tylko w przybliżeniu określają chemiczną naturę form metali [1, 6, 10]. Ponadto, w zastosowanej metodzie użyto wody królewskiej do ekstrakcji reziduum (VII frakcja), co powoduje, że suma frakcji nie daje zawartości realnie całkowitej, lecz tylko zbliżoną do niej (szczególnie w przypadku żelaza).

WYNIKI

Gleby pobrane do analiz różnią się przede wszystkim składem granulometrycznym, który zmienia się od piasku (próba 3), poprzez glinę piaszczystą (próby 4, 5 i 6) do gliny (próba 7). Próby kontrolne wykazywały uziarnienie gliny piaszczystej i gliny lekkiej (Tabela II). Zawartość węgla organicznego jest dość wysoka i bardziej nawiązuje do uziarnienia gleb, niż do faktu nawadniania ściekami. W glebach pól irygowanych waha się od 0,89%

Tabela II. Schemat sekwencyjnego frakcjonowania metodą Zeiena i Bruemmera (1989)
Procedure of the sequential fractionation by Zeien and Bruemmer (1989)

Nr frakcji	Nazwa frakcji	Odczynnik ekstrahujący	pH
I	łatwo rozpuszczalna i wymienna (ruchliwa)	1M NH_4NO_3	7,0
II	specyficznie sorbowana	1M $\text{NH}_4\text{-OAc}$	6,0
III	związana z MnOx / w tlenkach łatwo redukowalnych	1M $\text{NH}_2\text{OH-HCl}$ + 1M $\text{NH}_4\text{-OAc}$	6,0
IV	związana z substancją organiczną	0,025M NH_4EDTA	4,6
V	związana w amorficznych FeOx	0,2M $\text{NH}_4\text{-Oxalate}$	3,25
VI	związana w krystalicznych FeOx	0,2M $\text{NH}_4\text{-Oxalate}$ + 0,1M ascorbic acid	3,25
VII	rezydualna	woda królewska	—

(gleba piaszczysta) do 3,60% (gleba gliniasta). W glebach położonych poza polami irygowanymi zawartość węgla organicznego wynosi 2,08-2,40%. Odczyn gleb nawadnianych ściekami jest na ogół obojętny lub lekko kwaśny (w zakresie $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ od 5,3 do 7,3), natomiast gleb nie nawadnianych – kwaśny (pH 4,5-5,2).

Zarówno w glebach kontrolnych, jak i nawadnianych ściekami, żelazo występuje głównie w formach relatywnie słabo rozpuszczalnych i mniej aktywnych, tj. we frakcji rezydualnej oraz w amorficznych i krystalicznych formach tlenkowych (Tabela III). Udział frakcji rezydualnej jest w glebach nawadnianych ściekami wyraźnie niższy niż w glebach kontrolnych, wyższy jest natomiast udział żelaza we frakcjach „tlenkowych” (V i VI). O ile w glebach kontrolnych we frakcjach tych znajduje się 50-61% żelaza „całkowitego” (tj.

Tabela III. Frakcje żelaza w glebach nawadnianych ściekami komunalnymi we Wrocławiu-Osobowicach

Iron fractions in soils irrigated with municipal wastewater in Wrocław-Osobowice

Numer gleby	Frakcje analizy sekwencyjnej żelaza							Suma
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
1	13,5* (0,07)**	39,7 (0,21)	1620 (8,4)	1210 (6,3)	4620 (24,0)	4930 (25,6)	6810 (35,4)	19243,2
2	1,8 (0,01)	5,4 (0,02)	893 (3,3)	669 (2,5)	8080 (29,8)	8430 (31,1)	9000 (33,2)	27079,2
3	6,5 (0,10)	24,7 (0,37)	90,5 (1,3)	310 (4,6)	765 (11,3)	4430 (65,7)	1120 (16,6)	6746,7
4	5,0 (0,02)	26,8 (0,09)	186 (0,6)	1460 (5,0)	4120 (14,2)	17800 (61,4)	5410 (18,6)	29011,8
5	10,5 (0,04)	26,0 (0,09)	168 (0,6)	1330 (4,5)	4170 (14,0)	18700 (62,8)	5350 (18,0)	29754,5
6	1,9 (0,01)	8,1 (0,05)	117 (0,7)	1290 (7,9)	5090 (31,0)	5100 (31,1)	4780 (29,2)	16393,0
7	1,5 (0,01)	14,2 (0,05)	106 (0,7)	1140 (7,4)	4910 (31,8)	3440 (22,3)	5810 (37,0)	15428,7

* Zawartość Fe (mg kg⁻¹ gleby) w kolejnych frakcjach analizy sekwencyjnej.

** Udział (%) frakcji w całkowitej zawartości Fe.

sumy żelaza wyekstrahowanego na wszystkich etapach analizy), to w glebach irygowanych od 54 do 77%, przy czym wysoki procent żelaza tlenkowego (około 77% Fe „całkowitego”) występował zarówno w glebach piaszczystych (próbka 3), jak i gliniastych (próbki 4 i 5). W glebach nie nawadnianych ściekami ilości żelaza w formach krystalicznych oraz w formach amorficznych są w przybliżeniu zbliżone. Natomiast w niektórych glebach nawadnianych ściekami zaobserwowano wyraźną przewagę żelaza w formach „krystalicznych” ponad formami „amorficznymi”. W glebie gliniastej (próbka 4) przewaga ta jest ponad czterokrotna, natomiast w glebie piaszczystej (próbka 3) – nawet pięciokrotna. W glebach irygowanych ściekami, szczególnie gliniastych, większy jest też udział żelaza w formie związanej z substancją organiczną (4,6-7,9% żelaza „całkowitego” w glebach irygowanych wobec 2,5-6,3% w glebach nie nawadnianych). Marginalne znaczenie mają natomiast formy najłatwiej rozpuszczalne (frakcje I-II), w których występuje od 0,03 do 0,47% żelaza.

Próba statystycznego oszacowania opisanych zjawisk powiodła się jedynie połowicznie, głównie z powodu zbyt małej liczby próbek i znacznej zmienności porównywanych parametrów (Tabela IV). Prawdziwa zależność między uziarnieniem gleby (mierzonym zawartością ilu koloidalnego) a ilością żelaza we frakcjach III, IV i V oraz VII (rezydualnej) okazała się w badanym zbiorze istotna statystycznie tylko w ostatnim przypadku ($r=0,92$, przy $p<0,05$). Zawartość substancji organicznej w glebie ma prawdopodobnie wpływ na zawartość żelaza we frakcjach IV, V oraz VII. Z kolei wpływ odczynu gleb na zawartość żelaza wykazano jedynie w przypadku frakcji II (specyficznie sorbowanej). Szczególnie

Tabela IV. Współczynniki korelacji (r) między zawartością frakcji żelaza a podstawowymi właściwościami gleb nawadnianych ściekami komunalnymi. W tabeli podano wszystkie wartości $r > 0,50$, bez względu na ich istotność statystyczną

Coefficients of correlation (r) between the concentration of iron fractions and basic properties of soils irrigated with municipal wastewater. All $r > 0,50$, irrespectively of statistical significance, are given in a table

Właściwości gleb	Frakcja żelaza							Suma Fe
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
II koloidalny	-	-	0,50	0,75	0,76	-	0,92*	0,63
C organiczny	-	-	-	0,68	0,72	-	0,80	0,63
pH w KCl	-	-0,51	-	-	-	-	-	-
Frakcja żelaza:								
II	0,79							
III	-	0,52						
IV	-	-	0,75					
V	-	0,54	-	0,89*				
VI	0,69	0,69	0,96*	0,57	-			
VII	-	-	0,58	0,93*	0,94*	-		
Suma Fe	-	-	0,97*	0,84	0,54	0,92*	0,72	

* Istotne statystycznie przy $p < 0,05$.

podkreślić należy brak zależności między ilością żelaza we frakcji VI („tlenki krystaliczne”) a uziarnieniem, odczynem i zasobnością w próchnicę gleb nawadnianych ściekami. Na podkreślenie zasługuje też związek między ilością żelaza w najbardziej mobilnych frakcjach I i II ($r = 0,79$, nie istotny statystycznie) oraz równocześnie I i VI ($R = 0,69$) oraz II i VI ($r = 0,69$). Istotny statystycznie współczynnik korelacji między frakcją VI a „całkowitą” zawartością żelaza ($r = 0,92$ przy $p < 0,05$) potwierdza decydujący wpływ akumulacji żelaza w tej frakcji na całkowitą zawartość metalu w glebach nawadnianych ściekami.

Cynk w glebach kontrolnych występuje głównie we frakcji rezydualnej (68-78% cynku „całkowitego”), która w glebach irygowanych stanowi jedynie od 16 do 42%, mimo znacznie wyższych bezwzględnych zawartości tego pierwiastka (Tabela V). Udział frakcji związanych z substancją organiczną (IV) oraz okładowanych na tlenkach żelaza (V i VI) jest w glebach nie irygowanych zbliżony (poniżej 10% cynku „całkowitego”). Z kolei w glebach nawadnianych ściekami odsetek cynku w formach okładowanych na tlenkach żelaza 2-4 krotnie przewyższa udział cynku we frakcji skompleksowanej organicznie. Maksymalnie do 38,5% cynku (w próbce 6) występowało w formie związanej z tlenkami żelaza (łącznie we frakcjach V i VI) oraz do 12,4% w formie skompleksowanej organicznie (frakcja IV, w próbce gleby nr 5). Tylko w glebie nr 6 frakcje okładowane na tlenkach żelaza lub organicznie skompleksowane stanowią dominujące formy cynku. W pozostałych próbkach gleb

Tabela V. Frakcje cynku w glebach nawadnianych ściekami komunalnymi we Wrocławiu-Osobowicach

Zinc fractions in soils irrigated with municipal wastewater in Wrocław-Osobowice

Numer gleby	Frakcje analizy sekwencyjnej cynku							Suma
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
1	0,2 (0,5)	0,9 (2,2)	2,1 (5,1)	2,1 (5,1)	1,4 (3,4)	2,4 (5,8)	32,4 (78,1)	41,5
2	4,9 (6,3)	2,8 (3,6)	6,0 (7,8)	5,2 (6,7)	2,2 (2,8)	3,6 (4,7)	52,5 (68,0)	77,2
3	28,6 (18,9)	35,0 (22,9)	9,7 (6,3)	15,2 (9,9)	14,3 (9,4)	25,6 (16,8)	24,7 (16,2)	152,8
4	21,5 (10,2)	37,9 (17,9)	18,2 (8,6)	23,4 (11,1)	29,7 (14,0)	27,1 (12,8)	53,6 (25,4)	211,4
5	31,8 (11,6)	61,2 (22,3)	28,8 (10,5)	34,1 (12,4)	37,1 (13,5)	20,3 (7,4)	61,0 (22,2)	274,3
6	11,4 (6,8)	6,0 (3,6)	6,4 (3,8)	9,6 (5,7)	26,7 (15,9)	37,8 (22,5)	70,2 (41,8)	168,1
7	79,4 (23,6)	46,7 (13,9)	23,1 (6,9)	28,7 (8,5)	37,2 (11,1)	42,6 (12,7)	78,2 (23,3)	335,9

Tabela VI. Współczynniki korelacji (r) między zawartością frakcji cynku a podstawowymi właściwościami gleb nawadnianych ściekami komunalnymi i formami żelaza. W tabeli podano wszystkie wartości $r > 0,50$, bez względu na ich istotność statystycznąCoefficients of correlation (r) between the concentration of zinc fractions and basic properties of soils irrigated with municipal wastewater and iron fractions. All $r > 0,50$, irrespectively of statistical significance, are given in the table

Właściwości gleb	Frakcja cynku							Suma Zn
	I	II	III	IV	V	VI	VII	
Il koloidalny	0,59	0,50	0,77	0,74	0,95*	-	0,78	0,89*
C organiczny	-	0,51	0,79	0,74	0,94*	-	0,76	0,79
pH w KCl	-0,70	-0,77	-0,72	-0,76	-	-	-	-0,70
Frakcja żelaza:								
V	-	-	-	-	0,82	0,51	0,96*	0,53
VI	-	0,51	0,58	0,56	-	0,72	-	-
VII	-	-	0,57	0,52	0,93*	-	0,89*	0,69
Suma Fe	-	-	0,64	0,61	0,68	-	-	-

* Istotne statystycznie przy $p < 0,05$.

irygowanych ściekami znaczny odsetek całkowitej zawartości cynku stanowią formy łatwo rozpuszczalne: frakcja I do 23,6%, frakcja II do 22,9% oraz frakcja III do 10,5% cynku „całkowitego” (Tabela V). Dla porównania udział form łatwo ekstrahowalnych w glebach nie nawadnianych ściekami nie przekracza 10,5% (frakcje I+II) lub 18% (łącznie frakcje I+II+III).

Zawartość cynku (całkowita oraz poszczególnych frakcji z wyjątkiem frakcji VI) wykazuje związek z zawartością ilu koloidalnego w glebie (Tabela VI). Korelacja ta została statystycznie potwierdzona jedynie dla zawartości całkowitej i frakcji V ($r=0,89$ oraz $0,95$, odpowiednio). Podobne zależności (opisane zbliżonymi wartościami wskaźników korelacji) stwierdzono pomiędzy zawartością cynku a ilością substancji organicznej. Zależność ta z całą pewnością nie występuje jedynie w przypadku cynku najłatwiej rozpuszczalnego (frakcja I) oraz okludowanego na krystalicznych tlenkach żelaza (frakcja VI). Ujemne współczynniki korelacji (nie istotne statystycznie) stwierdzono ponadto dla pierwszych czterech frakcji cynku i odczynu gleby, co zdaje się potwierdzać rolę kwasowości gleby w uruchamianiu/immobilizacji cynku [5].

Najłatwiej ekstrahowalne frakcje cynku nie wykazują w zasadzie zależności od żelaza, zarówno całkowitego, jak i wybranych frakcji (skompleksowanych organicznie, okludowanych na tlenkach żelaza). Świadczy to o decydującym wpływie intensywnego nawadniania ściekami i odczynu gleby, a prawdopodobnie również potencjału oksydo-redukcyjnego na wysoką koncentrację ruchliwych form cynku. Zwraca też uwagę brak związku między całkowitą zawartością cynku a całkowitą zawartością żelaza lub zawartością najważniejszej VI frakcji żelaza (tabela 6). Co prawda współczynniki korelacji pomiędzy frakcjami V cynku i żelaza oraz frakcjami VI cynku i żelaza przyjmują wysokie wartości ($r=0,82$ oraz $r=0,72$, odpowiednio), lecz wobec małej liczby analizowanych próbek nie są istotne statystycznie przy $p<0,05$.

DYSKUSJA

Przytoczone wyniki analizy specjacyjnej wskazują na istotny wpływ długotrwałego nawadniania ściekami komunalnymi na kształtowanie się zawartości żelaza w glebie oraz w pewnym stopniu odsłaniają mechanizmy akumulacji tego metalu. Nawadnianie ściekami nie powoduje drastycznego wzrostu ilości żelaza najbardziej aktywnego (wymennego). Nie stwierdzono też wzrostu ilości żelaza związanego w formach krzemianowych. Najwyraźniejszy wzrost występuje w obrębie frakcji IV (żelazo skompleksowane organicznie) oraz szczególnie VI (żelazo w krystalicznych formach tlenkowych). Niestety wobec braku pewności co do selektywności ekstrakcji, nie można jednoznacznie określić chemicznej postaci żelaza ekstrahowanego we frakcji VI. Wprawdzie w analizowanych glebach okresowo istnieją warunki dla krystalizacji związków żelaza [8], ale z badań eksperymentalnych wynika [1] że na etapie ekstrakcji frakcji tlenkowej mogą być rozpuszczane nie tylko właściwe tlenki i wodorotlenki krystaliczne, ale też niektóre połączenia organiczne, nie poddające się ekstrakcji na wcześniejszych etapach. Brak korelacji między ilością żelaza w formie tlenków i wodorotlenków a uziarnieniem gleby, jej odczynem oraz zasobnością w substancję organiczną wskazuje na decydujący wpływ długotrwałości i intensywności nawadniania ściekami na przyrost całkowitej ilości żelaza w glebie oraz, prawdopodobnie, silne zdolności sorpcyjne tlenkowych i wodorotlenkowych związków żelaza, przejmują-

cych w określonych warunkach sorpcyjne funkcje iłu koloidalnego i związków próchnicznych.

Inaczej niż w większości doniesień dotyczących form i ruchliwości cynku w glebach nawadnianych ściekami [2, 5], które podają przewagę form okludowanych na tlenkach żelaza i glinu, w glebach pól irygowanych Wrocławia dominują formy najbardziej ruchliwe. Jednocześnie ilości cynku w formach skompleksowanych organicznie oraz okludowanych na tlenkach i wodorotlenkach są w wartościach bezwzględnych znacznie wyższe niż w glebach kontrolnych, nie nawadnianych ściekami. Jednakże korelacje pomiędzy zawartością cynku a ilością żelaza (całkowitą i wybranymi formami) są statystycznie słabsze, niż z niektórymi właściwościami gleb, co potwierdza większą rolę koloidalnych krzemianów i substancji próchnicznych aniżeli tlenków żelaza w wiązaniu cynku.

WNIOSKI

Analiza specjacyjna żelaza i cynku w glebach długotrwale nawadnianych ściekami komunalnymi we Wrocławiu-Osobowicach pozwala wyciągnąć następujące wnioski:

1. Wskutek irygacji ściekami wzrasta zawartość żelaza w glebach, głównie poprzez akumulację krystalicznych form tlenkowych i wodorotlenkowych oraz żelaza skompleksowanego organicznie.

2. Najbardziej mobilne frakcje żelaza (łatwo rozpuszczalne, wymienne i specyficznie sorbowane) stanowią niewielki ułamek całkowitej ekstrahowalnej ilości żelaza (0,03-0,47%).

3. Wzrost zawartości cynku w glebie nawadnianej ściekami odbywa się poprzez akumulację różnych form, z przewagą frakcji okludowanej na tlenkach żelaza. Całkowita zawartość cynku w glebach irygowanych ściekami bardziej jednak jest zależna od zawartości iłu koloidalnego i substancji organicznej, niż ilości tlenków i wodorotlenków żelaza.

4. Znaczna część cynku występuje w formach mobilnych (do 42% cynku całkowitego, tj. do 126 mg kg⁻¹ gleby), łatwo dostępnych dla roślin i potencjalnie toksycznych.

C. Kabała, J. Wilk

SEQUENTIAL EXTRACTION OF IRON AND ZINC IN SOILS IRRIGATED WITH MUNICIPAL WASTEWATER

SUMMARY

Zinc and iron forms were investigated by the sequential extraction procedure of *Zeien and Bruemmer* as well as some basic chemical properties of soils under long-term irrigation with municipal wastewater in Wrocław-Osobowice. Five soils irrigated with wastewater (sandy, sandy-loamy and loamy textures) and two control soils on the non-irrigated area were selected for comparison. Iron occurred mainly in the weakly soluble forms both in control soils and in soils irrigated with wastewater. The percentage of a residual fraction was lower in irrigated soils comparing to control soils, higher was however the percentage of iron occluded in the crystalline oxides (up to 77% of total Fe). Similarly increased the percentage of organically complexed iron. The most labile forms have only marginal importance (0,03-0,47% of total Fe). The percentage of zinc in a residual fraction was significantly lower in the soils irrigated with wastewater (15-40% of total Zn) comparing to control soils (up to 70% of total Zn). The percentage of zinc occluded in iron oxides 2-4 fold exceeded a content of organically complexed zinc in the irrigated soils. In spite of significant zinc binding the

percentage of mobile forms is very high (up to 47% of the total Zn) in some soils continuously irrigated with wastewater.

PIŚMIENNICTWO

1. *Ahnstrom Z.S., Parker D.R.*: Development and assessment of a sequential extraction procedure for the fractionation of cadmium. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1999, 63, 1650-1658.
2. *Ahumada I., Mendoza J., Navarrette E., Ascar L.*: Sequential extraction of heavy metals in soils irrigated with wastewater. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 1999, 30 (9-10), 1507-1519.
3. *Czyżyk F.*: Wpływ wieloletnich nawodnień ściekami na glebę, wody gruntowe i rośliny. IMUZ, Falenty 1994.
4. *Dubicki A., Dubicka M., Szymanowski M.*: Klimat Wrocławia. Środowisko Wrocławia – Informator. Urząd Miasta Wrocławia 2002.
5. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa 1999.
6. *Karczewska A.*: Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. *Zesz. Nauk. Akademii Rolniczej*, Wrocław 2002.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 09.09.2002 w sprawie standardów jakości gleby i ziemi (Dziennik Ustaw 2002.165.1358).
8. *Schwertmann U., Taylor R. M.*: Iron oxides. W: Dixon J. B. (ed.) *Minerals in soil environment*. SSSA, Madison, USA, 1989, 379-438.
9. *Szerszeń L., Chodał T., Kabala C., Lewandowska M.*: Właściwości gleb poddanych wieloletniemu nawadnianiu ściekami we Wrocławiu-Osobowicach. *Zesz. Nauk. Akademii Rolniczej*, Wrocław, 1996, 293, 117-125.
10. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.*: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 1979, 51, 844-851.
11. *Zeien H., Bruemmer G. W.*: Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetall-bindungsformen in Böden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 59/I, 1989, 505-510.

JACEK CZEKAŁA

WPLYW WYBRANYCH CZYNNIKÓW W WIELOLETNIEJ UPRAWIE ROŚLIN NA ZAWARTOŚĆ ROZPUSZCZALNYCH FORM MANGANU I ŻELAZA W POZIOMIE PRÓCHNICZNYM GLEBY PŁOWEJ

INFLUENCE OF SELECTED FACTORS ON THE CONTENT OF SOLUBLE MANGANESE AND IRON AT THE HUMIC LAYER OF A LESSIVE SOIL IN A LONG-TERM PLANT CULTIVATION

Katedra Gleboznawstwa
Akademia Rolnicza w Poznaniu
60-623 Poznań, ul. Mazowiecka 42
Kierownik: prof. dr hab. A. Mocek

W pracy przedstawiono wyniki wieloletnich badań dotyczących zmian ilościowych rozpuszczalnego manganu i żelaza w glebie w zależności od udziału zbóż w płodozmianie, deszczowania i nawożenia azotem. Wykazano, że spośród badanych czynników istotny wpływ na zawartość obu pierwiastków miały tylko płodozmiany oraz współdziałanie czynnika wodnego z azotem.

WSTĘP

Zawartość żelaza ogólnego w glebach Polski wynosi średnio od 8,0 do 18,0 g/kg, a manganu ogólnego od 0,1 do 13,0 g/kg [12]. Jednakże z ilości ogólnych pierwiastków tylko niewielka część jest dostępna bezpośrednio dla roślin [7, 15]. Wynika to między innymi z oddziaływania wielu czynników na aktualne stężenie pierwiastków w roztworze glebowym [1], jak i tworzenia różnych ich form o zmiennej rozpuszczalności [10]. Spośród czynników mających wpływ na przemiany obu pierwiastków w glebie dobrze poznany jest wpływ odczynu i składu granulometrycznego, mniej oddziaływanie roślin i deszczowania. Dlatego celem pracy było określenie wpływu wieloletniej, zróżnicowanej uprawy roślin, czynnika wodnego i nawożenia azotem na zawartość żelaza i manganu rozpuszczalnych w roztworze 1 mol/dm³ HCl.

MATERIAŁ I METODY

Doświadczenie polowe zlokalizowane w Złotnikach k/Poznania (szer.geogr. 52° 29', dł. geogr. 16° 50') należy do Katedry Uprawy Roli i Roślin AR w Poznaniu. Założone zostało 1972 r. na glebie płowej (Albic Luvisols) wytworzonej z piasków gliniastych i glin zwałowych. Gleba w poziomie próchnicznym charakteryzuje się 13-14% zawartością części spławialnych, zawartością węgla organicznego w granicach od 4,40 do 8,13 g/kg i odczynem od pH od 4,0 do 6,8 w zależności od lokalizacji.

zacji poletek replikacyjnych. Doświadczenie trójczynnikiowe w układzie split-plot było w czterech powtórzeniach dla każdej kombinacji. Czynnikiem pierwszego rzędu były płodozmiany o zróżnicowanym udziale zbóż (0, 25, 50, 75 i 100%), drugiego rzędu czynnik wodny (obiekty deszczowane i nie deszczowane). Deszczowanie stosowano w warunkach spadku wilgotności w warstwie ornej (0-30 cm) gleby poniżej 70% pojemności polowej wodnej. W zależności od roku i rośliny, dawki wody kształtowały się w granicach od 40 do 160 mm rocznie. Czynnikiem trzeciego rzędu był azot mineralny (cztery poziomy), którego średnie dawki (kg N/ha) niezależnie od roślin w czteroletnich zmianowaniach wynosiły dla poszczególnych płodozmianów : A – 0,0; 70,0; 140,0; 210,0; B – 0,0; 62,5; 125,0; 187,5; C – 0,0; 52,5; 105,0; 157,5; D – 0,0; 57,5; 115,0; 167,5; E – 0,0; 50,0; 100,0; 150,0. Bliższą charakterystykę doświadczenia przedstawiono w pracy Czekali i in.[5].

Po 26 latach doświadczenia pobrano próbki glebowe z warstwy ornej (0-30 cm) każdej rośliny kończącej dany płodozmian łaską Egnera w ilości 15 pojedynczych pobrań. Po wymieszanu materiału glebowego do analiz wykonano próbkę średnią z każdego poletka. Glebę po wysuszeniu i roztarciu przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm. Odczyn gleby oznaczono w roztworze 1 mol/dm³ KCl potencjometrycznie a żelazo i mangan rozpuszczalny w roztworze 1 mol/dm³ HCl [8] metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

WYNIKI

Działanie czynników doświadczenia na zawartość rozpuszczalnego żelaza i manganu w glebie było zróżnicowane a spośród czynników doświadczenia istotny wpływ dla obu pierwiastków miały tylko płodozmiany. Wykazano również współdziałanie czynnika wodnego z azotem. W przypadku żelaza istotność działania płodozmianów była na poziomie $p=0,05$ przy wartości $F=3,08$ a dla współdziałania wymienionych wyżej czynników $F=2,99$. Z kolei dla manganu istotność ujawniła się na poziomie $p=0,01$ i wartościach odpowiednio $F=9,05$ i $4,99$.

Zawartość żelaza rozpuszczalnego w poziomie próchnicznym kształtowana wpływem płodozmianów niezależnie od pozostałych czynników wynosiła od 872,6 mg/kg gleby w glebie z 50% udziałem zbóż do 1003,0 mg/kg w płodozmianie zbożowym (Tabela I). Z kolei dla manganu przy tej samej tendencji między obiektami ilości te wynosiły odpowiednio 145,1 i 190,0 mg/kg gleby (Tabela I). Analizując z kolei kombinacje z udziałem

Tabela I. Zawartość rozpuszczalnego manganu i żelaza w poziomie próchnicznym gleby w zależności od udziału zbóż w płodozmianach (mg/kg)

Content of soluble Mn and Fe in soil humic relation on share of cereals in crop rotation (mg/kg)

Składnik	Udział zbóż w płodozmianie (%)				
	0	25	50	75	100
Żelazo	887,0	927,4	872,6	877,3	1003,0
NIR – LSD _{0,05}	93,35				
Mangan	162,0	175,3	145,1	148,3	190,0
NIR-LSD _{0,05}	18,79				
pH – KCl	5,38	5,29	6,01	5,91	5,28

Tabela II. Współdziałanie czynnika wodnego i nawożenia azotem na ilości żelaza i manganu ekstrahowanych 1 mol/dm³ HCl w poziomie próchnicznym gleby
Interaction of water factor and nitrogen fertilization on the contents of iron and manganese extracted with 1 mol/dm³ at the soil humic layer

Czynnik wodny	Nawożenie azotem							
	N ₀		N ₁		N ₂		N ₃	
	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
	mg/kg							
Deszczowane	905,0	163,1	930,3	167,3	903,1	164,8	914,2	165,4
Nie deszczowane	946,0	169,5	901,5	160,3	902,6	163,1	904,7	159,5
NIR – LSD _{0,05} dla: Fe – 38,77; Mn – 6,84								

zbóż nie stwierdzono wyraźnej tendencji do wzrostu lub zmniejszania ilości ekstrahowanych form obu pierwiastków. Wykazano natomiast, że w warunkach braku zbóż w płodozmianie (A) nastąpiło zmniejszenie zawartości żelaza o 11,6% i manganu o 14,8% w porównaniu do ilości stwierdzonej w płodozmianie zbożowym (E). Tendencja ta była podobna do tej, jaka miała miejsce w płodozmianach z 50 i 75% udziałem zbóż.

Jak zaznaczono wcześniej wpływ czynnika wodnego i azotu ujawnił się tylko w ich współdziałaniu, jednak w większym stopniu dla manganu niż żelaza (Tabela II). Deszczowanie zwiększyło zawartość rozpuszczalność form obu pierwiastków ale tylko w glebie kombinacji z udziałem zbóż, natomiast w płodozmianie z udziałem roślin pastewnym (A) nastąpił spadek zawartości żelaza o 5,0% i manganu o 4,8% w porównaniu do obiektów nie deszczowanych. Poza tym zastosowane dawki azotu w wieloleciu nie miały istotnego wpływu na jednoznaczny kierunek zmian ilościowych manganu i żelaza na obiektach z i bez deszczowania.

DYSKUSJA

Przemiany żelaza i manganu w glebach należą do złożonych, co wynika między innymi z ich zmiennej wartościowości oraz roli odczynu i potencjału redox w przemianach obu pierwiastków [15, 19]. Skutkiem tego jest między innymi występowanie manganu i żelaza w różnych formach [14]. Przemiany te mają charakter dynamiczny, o czym świadczą pośrednio zmiany ilościowe pierwiastków w roztworze glebowym w okresie wegetacji roślin [16]. Tempo i kierunek tych zmian zależy również od uprawianych roślin. Działanie to może być bezpośrednie, związane z gromadzeniem składników przez rośliny i ich pobraniem z plonem [6, 13] oraz pośrednie przez zmianę w składzie kationowym kompleksu sorpcyjnego, a więc i odczynu gleby. Potwierdzają to wcześniejsze badania Czekalę [2], który wykazał, że w warunkach wieloletniej uprawy roślin w płodozmianach bez udziału zbóż nastąpił istotny, 32,5% spadek ilości kationów zasadowych w kompleksie sorpcyjnym gleby. Skutkiem tego było obniżenie się odczynu gleby w poziomie próchnicznym do pH 5,05 w porównaniu do odczynu płodozmiaru zbożowego (pH 6,42). Taki przebieg procesów musiał mieć wpływ na różnicowanie się form manganu i żelaza w glebie, które ujawni-

ły by się prawdopodobnie w większym stopniu przy zastosowaniu roztworów specyficznych o łagodniejszym działaniu [3]. Pominąć nie można również działania klimatu, szczególnie opadów, które zwiększając uwilgotnienie gleby wpływać mogą na większą dostępność składników dla roślin, a więc i pobranie z plonem [19]. Tym bardziej, że zdaniem niektórych badaczy [17] wilgotność, odczyn i niski potencjał redox zmniejszają między innymi stopień utlenienia pierwiastków. Jednakże wyniki badań pochodzące z tak długiego przedziału czasowego nie potwierdziły istotnego działania tego czynnika w odniesieniu do manganu i żelaza.

Nie stwierdzono również istotnego wpływu nawożenia azotowego na ilości rozpuszczalnego manganu i żelaza. Z kolei *Malhi i in* [16] wykazali wzrost rozpuszczalności obu pierwiastków pod wpływem nawożenia mineralnego będącego konsekwencją zmian odczynu gleby. Jak zaznaczono wcześniej w pracy takiego związku nie wykazano.

Uzyskane wyniki dowiodły i potwierdziły złożoność przemian, jakim mangan i żelazo podlegają w glebie. Wyjaśnieniem tego zjawiska może być między innymi występowanie obu pierwiastków, a szczególnie żelaza głównie w połączeniach trudno rozpuszczalnych, co w swoich badaniach wykazali inni autorzy [10]. *Jakubus* [9] z kolei stwierdziła duże podobieństwo w rozmieszczeniu żelaza i manganu we frakcjach gleby, przy większym jednak udziale żelaza niż manganu we frakcji nierozpuszczalnej. Nie zmienia to faktu stosunkowo słabego działania badanych czynników, głównie deszczowania i nawożenia azotem na ilościowe różnice między badanymi obiektami w zawartości rozpuszczalnego w roztworze 1 mol/dm³ HCl manganu żelaza i biorąc pod uwagę ilości obu składników w glebie wykazano, że badane czynniki nie spowodowały zmiany klasy zasobności gleb w żelazo i mangan. Bez względu na czynnik doświadczenia była to zasobność średnia.

WNIOSKI

1. Zawartości rozpuszczalnego żelaza i manganu w poziomie próchnicznym gleby były istotnie determinowane tylko czynnikiem płodozmianowym, a we współdziałaniu czynnika wodnego z nawożeniem azotem.

2. Największą ilość żelaza i manganu rozpuszczalnego stwierdzono w poziomie próchnicznym gleby płodozmianu zbożowego a ujawnione różnice były istotne w stosunku do pozostałych obiektów z wyjątkiem płodozmianu z 25% udziału zbóż, bez wyraźnej tendencji zmian pod wpływem nawożenia azotem.

3. W obiektach deszczowanych ilości żelaza i manganu rozpuszczalnego były wyższe od 4,7 do 5,9% w porównaniu do ilości obiektów nie deszczowanych.

J. Czekala

INFLUENCE OF SELECTED FACTORS ON THE CONTENT OF SOLUBLE MANGANESE AND IRON AT THE HUMIC LAYER OF A LESSIVE SOIL IN A LONG-TERM PLANT CULTIVATION

SUMMARY

Field trials were carried out on a lessive soil since 1972 in order to evaluate the influence of crop rotation with different share of cereals, sprinkling irrigation and nitrogen fertilization on the content of soluble forms of iron (Fe) and manganese (Mn) at the humic soil layer. It was found that only crop

rotations have most significantly influence on the Fe and Mn contents, whereas sprinkling irrigation jointly with nitrogen fertilization, the less. Higher amounts of soluble Fe and Mn were recorded in the soil under cereal rotation. The interaction of the water factor and nitrogen contributed to a significant increase of the amount of both elements in the variant without sprinkling and nitrogen fertilization. No significant relationships between the amounts of soluble Fe and Mn versus pH were obtained despite changes in soil reaction for the particular experimental objects.

PIŚMIENNICTWO

1. *Badora A.*: Wpływ pH na mobilność pierwiastków w glebach. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2002, 482, 21-36.
2. *Czekala J.*: Oddziaływanie roślin i azotu na zmiany w składzie jonowym kompleksu sorpcyjnego gleby. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2003, 493, 585-590.
3. *Czekala J., Jakubus M., Gładysiak S.*: Zawartość form rozpuszczalnych mikroelementów w zależności od odczynu gleby i roztworu ekstrakcyjnego. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1996, 434, 1, 371-376.
4. *Czekala J., Gładysiak S., Jakubus M.*: Wpływ zakwaszenia na zawartość rozpuszczalnego ołowiu, kadmu, chromu i żelaza w poziomie próchnicznym gleby płowej. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1996, 434, 867-872.
5. *Czekala J., Jakubus M., Szukała J.*: Wpływ zmianowań roślin i nawożenia azotem na odczyn i zawartość trzech form magnezu w glebie. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2002, 482, 107-112.
6. *Czuba R.*: Mikroelementy we współczesnych systemach nawożenia. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2000, 471, 1, 161-169.
7. *Dąbkowska-Naskręt H., Jaworska H., Kobierski M.*: Zawartość form całkowitych i dostępnych dla roślin mikroelementów w wybranych podtypach czarnych ziem kujawskich. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2000, 237, 1, 237-243.
8. *Gembarzewski H., Korzeniowska J.*: Wybór ekstrahenta i opracowanie liczb granicznych do oceny zasobności gleby w mikroelementy przy zastosowaniu metody regresji wielokrotnej. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1996, 434, 1, 353-364.
9. *Jakubus M.*: Wpływ deszczowania i nawożenia azotem na formy mikroelementów w glebach z monokulturą zbożową. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1996, 471, 1, 283-289.
10. *Jakubus M., Czekala J., Gładysiak S.*: Wpływ nawożenia na frakcje mikroelementów w glebie. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1996, 434, 1, 443-448.
11. *Kabata-Pendias A.*: Wpływ składu chemicznego roztworu glebowego na zawartość makro- i mikroelementów w zbożach. Roczn. Gleb., 1975, XXVI, 75-86.
12. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydawnictwo Naukowe PWN, Wydanie II, Warszawa 1999.
13. *Kukurenda H.*: Wpływ zmiennych czynników środowiska na przemiany manganu glebowego i jego dostępność dla owsa. Roczniki AR w Poznaniu, 1976, 6, 1-44.
14. *Lindsay W.I.*: Chemical equilibria in soils. J. Wiley & Sons, N.York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1979, 121-168.
15. *Łabętowicz J., Rutkowska B.*: Zmienność stężenia mikroelementów w roztworze glebowym w warunkach trwałego doświadczenia nawozowego. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2000, 471, 1, 113-120.
16. *Malhi S.S., Harapiak J.T., Nyborg M., Wiśniowska-Kielan B.*: Effect of long-term application of different nitrogen forms on soil reaction and some microelement contents in soil and bromegrass hay. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 465, 547-558.
17. *Ponnamperuma F.N.*: The chemistry of submerged soils. Adv. Agron., 1972, 24, 29-96.
18. *Sawicka B.*: Zmiany zawartości manganu i żelaza w bulwach wczesnych odmian ziemniaka w okresie wegetacji. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1996, 1, 225-230.

19. *Schmitt H.W., Sticher H.*: Heavy metal compounds in the soil; in: *Metals and their compounds in the environment. Occurrence, Analysis, and Biological Relevance.*, ed. E. Merian, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1991, 312-237.

AGNIESZKA GALUSZKA¹, ZDZISŁAW M. MIGASZEWSKI¹, PIOTR PASŁAWSKI²

**ŻELAZO I MANGAN W WYBRANYCH BIODOKAZNIKACH
ROŚLINNYCH MAGURSKIEGO, ŚWIĘTOKRZYSKIEGO
I WIGIERSKIEGO PARKU NARODOWEGO**

**IRON AND MANGANESE IN SELECTED PLANT BIOINDICATORS FROM
MAGURSKI, ŚWIĘTOKRZYSKI AND WIGIERSKI NATIONAL PARKS**

¹Institut Chemii
Akademia Świętokrzyska,
25-020 Kielce, ul. Chęcińska 5
e-mail: aggie@pu.kielce.pl
Dyrektor: prof. zw. dr hab. Z. Witkiewicz

²Centralne Laboratorium Chemiczne Państwowego Instytutu Geologicznego
00-975 Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Kierownik: dr inż. P. Pasławski

*Przedstawiono rozkład przestrzenny i stopień zmienności zawartości Fe i Mn w igłach i korze sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.) oraz plechach epifitycznego porostu *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. na obszarze trzech polskich parków narodowych o zróżnicowanym wpływie zanieczyszczeń: Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego.*

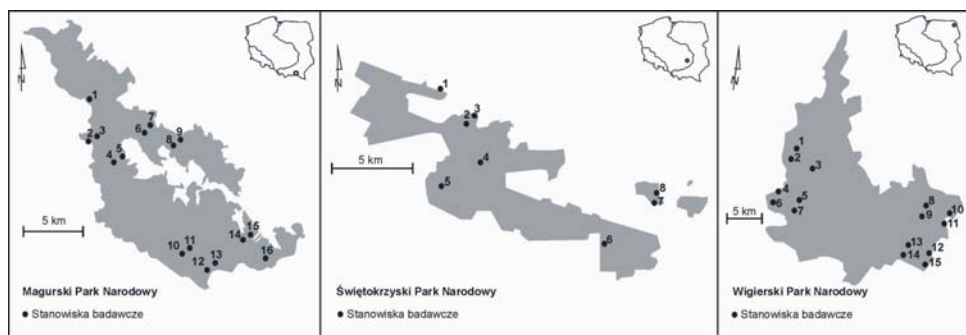
WSTĘP

Organizmy biowskaźnikowe wykorzystuje się w badaniach stanu środowiska przyrodniczego. W przeciwieństwie do bezpośrednich pomiarów emisji, metody bioindykacji pozwalają na określenie potencjalnego wpływu substancji zanieczyszczających na organizmy żywe. Wśród biowskaźników, które posiadają największe zastosowanie w badaniach nad wpływem źródeł zanieczyszczeń na środowisko przyrodnicze znajdują się różne gatunki porostów [1-3], mchów [9] i drzew iglastych [4, 6-8].

W latach 2002-2003 na zlecenie i przy finansowaniu prac przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, prowadzono badania chemizmu plech porostu *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl., ich podłoża – kory sosny zwyczajnej (*Pinus sylvestris* L.), oraz jednorocznych i dwuletnich igieł sosny na obszarze trzech parków narodowych – Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego. Celem badań było porównanie właściwości bioindykacyjnych sosny zwyczajnej (igieł i kory) oraz porostu *Hypogymnia physodes*. Ze względu na zróżnicowany stopień zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego trzech badanych parków, podjęto także próbę oceny wpływu antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń na stopień akumulacji metali przez badane biowskaźniki.

MATERIAŁ I METODY

Magurskim Parku Narodowym wytypowano do badań 16 stanowisk badawczych. Ze względu na niewielki udział sosny w drzewostanach Świętokrzyskiego Parku Narodowego, badania prowadzono tylko w 8 stanowiskach badawczych, natomiast w Wigierskim Parku Narodowym odpowiednio w 15 stanowiskach. Plechy porostu oraz korę sosny pobrano w 6 stanowiskach na terenie Magurskiego, 2 stanowiskach ze Świętokrzyskiego oraz 14 stanowiskach z Wigierskiego Parku Narodowego. Lokalizację stanowisk badawczych przedstawiono na rycinie 1. Do badań pobrano 78 próbek jednorocznych i dwuletnich igieł sosny *P. sylvestris*, 22 próbki kory sosny i 22 próbki plech epifitycznego porostu *H. physodes*. Plechy porostu oddzielono od kory w dniu pobrania próbek.



Ryc. 1. Lokalizacja stanowisk badawczych w Magurskim, Świętokrzyskim i Wigierskim Parku Narodowym.

Location of investigation sites in Magurski, Świętokrzyski and Wigierski National Parks.

Wysuszone próbki przewieziono do Centralnego Laboratorium Chemicznego Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie, gdzie zostały poddane analizom chemicznym. Przygotowanie próbek roślin do analiz chemicznych oraz szczegółowa metodyka badań została przedstawiona przez Migaszewskiego i in. [6].

WYNIKI

Zawartości Fe i Mn w badanych biopskażnikach z Magurskiego, Świętokrzyskiego i Wigierskiego Parku Narodowego przedstawiono w tabeli I.

W 16 próbkach jednorocznych igieł sosny z Magurskiego Parku Narodowego stwierdzono zawartości Fe w zakresie 54-112 mg/kg, ze średnią arytmetyczną 78 mg/kg, natomiast w igłach dwuletnich z tego samego obszaru odpowiednio 67-142 mg/kg (95 mg/kg). W porównaniu z tymi wynikami, jednoroczne igły sosny ze Świętokrzyskiego Parku Narodowego wykazywały nieco niższe zakresy i średnie zawartości Fe: 42-107 mg/kg (64 mg/kg), a dwuletnie: 55-88 mg/kg (68 mg/kg). Najniższe zakresy i średnie koncentracje Fe stwierdzono na obszarze Wigierskiego Parku Narodowego, gdzie jednoroczne igły zawierały żelazo w ilości 45-72 mg/kg (52 mg/kg), a dwuletnie 43-91 mg/kg (58 mg/kg).

Plechy porostu *H. physodes* wykazywały we wszystkich trzech parkach narodowych znaczne wzbogacenie w Fe w porównaniu z innymi biopskażnikami. Zakresy i średnie zawartości Fe w badanych parkach narodowych wynosiły: 550-1039 mg/kg (689 mg/kg) w Magur-

Tabela I. Koncentracje Fe i Mn w badanych biowskaźnikach roślinnych
Concentrations of Fe and Mn in the plant bioindicators

Obszar badań	Stanowisko badawcze	1-letnie igły sosny		2-letnie igły sosny		Kora sosny		Plechki porostu	
		Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
		mg/kg							
Magurski Park Narodowy	1	94	1309	142	1687	171	35	1039	93
	2	82	1093	128	1419	–	–	–	–
	3	106	616	124	748	–	–	–	–
	4	68	338	92	449	45	9	733	33
	5	58	770	74	1063	92	20	550	58
	6	64	332	67	672	–	–	–	–
	7	54	610	67	1081	–	–	–	–
	8	77	450	79	661	–	–	–	–
	9	77	195	92	342	–	–	–	–
	10	79	863	93	1990	134	29	604	134
	11	57	523	67	576	46	14	629	80
	12	112	489	94	762	161	13	577	78
	13	93	327	118	435	–	–	–	–
	14	62	514	78	740	–	–	–	–
	15	87	554	94	597	–	–	–	–
	16	86	97	107	412	–	–	–	–
Świątokrzyski Park Narodowy	1	52	855	65	1132	–	–	–	–
	2	42	922	55	1400	113	31	550	67
	3	82	1152	74	1637	–	–	–	–
	4	55	584	62	842	–	–	–	–
	5	70	676	88	1021	–	–	–	–
	6	51	944	61	1360	59	56	544	64
	7	107	861	87	1158	–	–	–	–
	8	54	779	56	1745	–	–	–	–
Wigierski Park Narodowy	1	49	575	66	652	32	21	295	57
	2	57	661	53	833	62	32	297	96
	3	48	343	53	505	35	27	337	51
	4	45	492	49	661	36	31	252	68
	5	46	456	49	599	38	30	274	73
	6	49	490	53	715	59	29	305	68
	7	51	509	69	751	68	21	325	30
	8	68	90	91	99	64	18	818	87
	9	46	555	43	756	32	48	447	152
	10	72	402	85	453	37	38	450	100
	11	49	769	51	1028	–	–	–	–
	12	46	492	47	688	28	41	323	125
	13	65	594	53	814	43	47	323	151
	14	47	505	54	848	28	35	393	160
	15	50	644	53	829	27	47	332	160

skim, 544-550 mg/kg (547 mg/kg) w Świętokrzyskim oraz 252-818 mg/kg (369 mg/kg) w Wigierskim.

Podobnie jak inne badane biowskaźniki, kora sosny zawierała najwięcej Fe na obszarze Magurskiego Parku Narodowego (45-171 mg/kg, średnio 108 mg/kg), nieco mniej Fe w Świętokrzyskim Parku Narodowym (59-113 mg/kg, średnio 86 mg/kg), natomiast najmniej Fe w Wigierskim Parku Narodowym (27-68 mg/kg, 42 mg/kg).

Najwyższe koncentracje Mn w igłach sosny stwierdzono w Świętokrzyskim Parku Narodowym, gdzie wahały się one od 584 do 1152 mg/kg (ze średnią 847 mg/kg) w jednorocznych oraz od 842 do 1745 mg/kg (1287 mg/kg) w dwuletnich igłach. Niższymi zawartościami Mn charakteryzowały się igły z Magurskiego Parku Narodowego – 97-1309 i 567 mg/kg (jednoroczne) oraz 342-1990 i 852 mg/kg (dwuletnie). Najniższe zawartości Mn występowały w igłach sosny z Wigierskiego Parku Narodowego – 90-769 i 505 mg/kg (w jednorocznych) oraz 99-1028 i 682 mg/kg (w dwuletnich).

W plechach porostu *H. physodes* Mn nie podlega tak silnej akumulacji jak w igłach sosny. Zakresy zawartości tego pierwiastka wynosiły: 33-143 mg/kg (średnio 79 mg/kg) w plechach z Magurskiego Parku Narodowego, 64-67 mg/kg (65 mg/kg) w plechach ze Świętokrzyskiego Parku Narodowego oraz 30-160 mg/kg (98 mg/kg) w plechach z Wigierskiego Parku Narodowego.

Najniższą akumulację Mn wykazywała kora sosny: w Magurskim Parku Narodowym – 9-35 mg/kg (średnio 20 mg/kg), w Świętokrzyskim Parku Narodowym – 31-56 mg/kg (43 mg/kg) oraz w Wigierskim Parku Narodowym – 18-48 mg/kg (33 mg/kg).

DYSKUSJA

Zakresy i średnie zawartości Fe w igłach i korze sosny *P. sylvestris* oraz w plechach *H. physodes* z poszczególnych parków pokrywają się odpowiednio z zawartościami tego pierwiastka w glebach – najwyższe wartości notuje się w Magurskim Parku Narodowym, natomiast najniższe w Wigierskim Parku Narodowym. Największy wpływ zanieczyszczeń na zawartość Fe w biowskaźnikach roślinnych zaobserwowano w Magurskim i Świętokrzyskim Parku Narodowym. W pierwszym z wymienionych parków zaznacza się wpływ zanieczyszczeń transgranicznych pochodzących z zakładów metalurgicznych zlokalizowanych we wschodniej Słowacji. W przypadku Mn nie obserwuje się wyraźnego związku między zawartością tego pierwiastka w biowskaźnikach i glebach (lub odpowiednio w podłożu skalnym) badanych parków.

We wszystkich próbkach igieł sosny zaobserwowano wzrost zawartości Mn, a tylko w 85% próbek odpowiednio Fe w starszych igłach w porównaniu z młodszymi. Podobną zależność podają również Lamppu i Huttunen [5]. Należy podkreślić, że najmniejsze różnicowanie koncentracji Fe między igłami jednorocznymi i dwuletnimi obserwuje się w Wigierskim Parku Narodowym. Stosunek zawartości Fe/Mn był najniższy w dwuletnich igłach sosny (średnia ważona 0,12); zbliżoną średnią wykazywały także igły jednoroczne (0,15). Wartości te odpowiadają obliczonym na podstawie badań prowadzonych na terenie Kampinoskiego Parku Narodowego [4] oraz danych przedstawionych przez Rautio i in. [8] z Rosji i Finlandii. W porównaniu z igłami sosny, znacznie wyższy stosunek Fe/Mn wykazywała kora sosny (średnio 2,73), a najwyższy plechy porostu (średnio 6,50).

Przyjmuje się, że poziom tła geochemicznego dla Fe w plechach porostu *H. physodes*

wynosi 480–1710 mg/kg a Mn 22–149 mg/kg [1]. Koncentracje, które uznaje się za charakterystyczne dla porostów z obszarów zanieczyszczonych wynoszą >2000 mg/kg dla Fe i 1830 mg/kg dla Mn [1]. Zawartości obu metali w badanych plechach mieściły się w przedziale charakterystycznym dla poziomu tła geochemicznego, z wyjątkiem 4 próbek z Wigierskiego Parku Narodowego (!). Trudno jednoznacznie wytłumaczyć podwyższone zawartości Mn w obszarze najmniej zanieczyszczonym, zwłaszcza, że nie są one powiązane z koncentracjami tego metalu w innych biowskaźnikach oraz w glebach. Mn jest uważany za pierwiastek, który może się przyczyniać do deficytu Fe u porostu *H. physodes*. Do negatywnych objawów, jakie mogą wystąpić pod wpływem nadmiernych koncentracji Mn należy spadek zawartości chlorofilu oraz ATP [2]. Pierwiastek ten może występować w postaci zewnątrzkomórkowych inkrustacji w sorediach *H. physodes* lub granulek polifosforanowych wewnątrz komórek [2].

WNIOSKI

1. Badane biowskaźniki roślinne charakteryzują się zróżnicowaną zawartością Fe i Mn. Najwyższą zdolność akumulacji Fe w większości biowskaźników wykazują plechy porostu *H. physodes*, natomiast Mn – igły sosny *P. sylvestris*.

2. Najwyższe koncentracje Fe w biowskaźnikach roślinnych obserwuje się w Magurskim, niższe w Świętokrzyskim, natomiast najniższe w Wigierskim Parku Narodowym. W przypadku Magurskiego i Świętokrzyskiego Parku Narodowego podwyższone zawartości Fe wiążą się ze składem litologicznym podłoża skalnego oraz częściowo ze zróżnicowanym wpływem antropogenicznych źródeł zanieczyszczeń; w pierwszym z wymienionych – zanieczyszczeń transgranicznych z obszaru Słowacji.

3. Igły sosny w Świętokrzyskim Parku Narodowym zawierają więcej Mn niż igły sosny w pozostałych parkach.

4. Plechy porostu *H. physodes* z Wigierskiego Parku Narodowego ujawniają podwyższoną koncentrację Mn w porównaniu z pozostałymi obszarami, co nie pozostaje bez wpływu na najniższy w tym parku stosunek zawartości Fe do Mn.

5. Stosunek zawartości Fe do Mn wykazuje nie tylko zróżnicowanie geograficzne, lecz również między poszczególnymi gatunkami (lub organami) badanych biowskaźników – najniższe średnie (0,15 i 0,12) ujawniają igły sosny, wyższe (2,73) kora sosny, a najwyższe (6,50) plechy porostu.

A. Gałuszka, Z.M. Migaszewski, P. Paślawski

IRON AND MANGANESE IN SELECTED PLANT BIOINDICATORS FROM MAGURSKI, ŚWIĘTOKRZYSKI AND WIGIERSKI NATIONAL PARKS

SUMMARY

In 2002, 78 samples of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles, 22 samples of pine bark and 22 samples of epiphytic lichen *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. were collected in three Polish National Parks, i.e. Magurski, Świętokrzyski and Wigierski. Fe and Mn were determined using an ICP-AES method. The samples were digested with diluted HNO₃ (1:1). The concentrations of Fe and Mn in Scots pine needles have increased with their age. The highest mean concentrations of Fe were found

in the pine needles of Magurski National Park, the lower ones in Świętokrzyski National Park, and the lowest in Wigierski National Park. The pine needles of Świętokrzyski National Park accumulated almost twice as much Mn compared to those of the remaining parks. The pine bark reveals the lowest concentration of Mn. The highest content of this element is recorded in the pine bark of Świętokrzyski, whereas the lowest in that of Magurski National Park. Compared to their host pine bark, the lichen thalli display distinctly raised levels of Fe and Mn.

PIŚMIENNICTWO

1. Bennet J.P.: Abnormal chemical element concentrations in lichens of Isle Royale National Park. Environ. and Experim. Botany. 1995, 95(3), 259-277.
2. Hauck M., Paul A., Gross S., Raubuch M.: Manganese toxicity in epiphytic lichens: chlorophyll degradation and interaction with iron and phosphorus. Environ. and Experim. Botany. 2003, 49, 181-191.
3. Jeran Z., Jaćimović R., Batič F., Mavsar R.: Lichens as integrating air pollution monitors. Environ. Pollut. 2002, 120, 107-113.
4. Kurczyńska E.U., Dmuchowski W., Włoch W., Bytnerowicz A.: The influence of air pollutants on needles and stems of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) trees. Environm. Pollut. 1997, 98 (3), 325-334.
5. Lampu J., Huttunen S.: Relations between Scots pine needle element concentrations and decreased needle longevity along pollution gradients. Environ. Pollut. 2003, 122, 119-126.
6. Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Świercz A., Kucharzyk J.: Element concentrations in soils, and plants bioindicators in selected habitats of the Holy Cross Mts, Poland. Water, Air, and Soil Pollut. 2001, 129, 369-386.
7. Migaszewski Z.M., Gałuszka A., Pasławski P.: Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, south-central Poland. Environ. Intern. 2002, 28/4, 303-313.
8. Rautio P., Huttunen S., Lampu J.: Seasonal foliar chemistry of northern Scots pines under sulphur and heavy metal pollution. Chemosphere. 1998, 37, 271-287.
9. Reimann C., Niskavaara H., Kashulina G., Filzmoser P., Boyd R., Volden T., Tomilina O., Bogatyrev I.: Critical remarks on the use of terrestrial moss (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi*) for monitoring of airborne pollution. Environ. Pollut. 2001, 113, 41-57.

EWA BYLIŃSKA, ANDRZEJ DUNAJSKI

MANGAN I ŻELAZO W IGŁACH ŚWIERKA POSPOLITEGO *PICEA ABIES* (L.) KARST

MANGANESE AND IRON CONCENTRATION IN THE NEEDLES OF NORWAY SPRUCE *PICEA ABIES* (L.) KARST

Stacja Ekologiczna, Instytut Biologii Roślin
Uniwersytet Wrocławski,
ul. Kanonia 6/8, 50-328 Wrocław
Kierownik: prof. dr hab. E. Bylińska

Wykazano, że zawartość żelaza i manganu w igłach świerka była różnicowana zarówno pod wpływem właściwości glebowych jak i oddziaływania pyłowych zanieczyszczeń powietrza.

WSTĘP

Wśród głównych gatunków lasotwórczych w Polsce, świerk pospolity (*Picea abies* L.) jest jednym z wrażliwszych na niedogodne warunki środowiska, a zwłaszcza na skażenia chemiczne. Świadczą o tym liczne przykłady zamierania świerków w Karkonoszach w 80. latach jak i ogólnie zła kondycja lub częste zamieranie w środowiskach miejskim i przemysłowym [3, 1, 15]. Siedliskowe wymagania świerka są znaczne w stosunku do wilgotności gleb i powietrza, natomiast niższe lub średnie w stosunku do zasobności gleb w mineralne składniki pokarmowe, zwłaszcza wapń, i jedynie większe w stosunku do azotu. Zakres tolerancji świerka wobec odczynu gleb mieści się w dość szerokich granicach pH 3,4-6,7, ale optymalne są gleby lekko kwaśne o pH 5,3-6,0 [2]. Zakres ten odpowiada maksymalnej dostępności dla roślin większości metali ciężkich, w tym żelaza i manganu w glebie. Długowieczność igieł sprawia, że mogą one kumulować duże ilości zanieczyszczeń, zwłaszcza gdy woskowy nalot igieł zostaje zdegradowany związkami siarki, azotu lub fluoru w skażonym powietrzu atmosferycznym.

W specyficznych warunkach siedliskowych świerk wyróżnia się szczególnie wysoką zdolnością akumulacji manganu w igłach, co może powodować zaburzenia fizjologiczne wiąże się ze zmianą stosunku Mn/Fe [9].

Mangan wpływa także na mobilność innych pierwiastków, szczególnie metali ciężkich, ze względu na udział w procesach oksydacyjno-redukcyjnych. Szczególne znaczenie mają wiązania z żelazem w konkracjach manganowo-żelazowych [6].

Celem niniejszych badań było określenie poziomu manganu i żelaza w igłach świerków w środowiskach różniących się ekologicznie i poziomem skażeń chemicznych.

MATERIAŁ I METODY

Stanowiska badawcze zlokalizowane były w miastach o różnym stopniu urbanizacji oraz w siedliskach leśnych, a mianowicie: 1. Wrocław – emisje komunikacyjne i przemysłowe, 2. Środa Śląska – niewielkie miasteczko, 3. Rudawa Janowicka – obszar występowania rud polimetalicznych, 4. Kowary – na lesiste zbocze Kowarskiego Grzbietu w Karkonoszach Wschodnich, 5. Opolszczyzna – Lasy Stobrawskie. Losowo wyznaczono po 3 powierzchnie badawcze (100 x 100 m) dla każdej lokalizacji, na których, na przełomie października/listopada 2001 pobrano jednorazowo po 5 próbek: glebę (po ok. 500g) z głębokości 0-30 cm w zasięgu koron drzew oraz dwuletnie igły dorosłych świerków (po ok. 20 g), z wysokości ok. 2,5 m. W suchym powietrzu materiały, po przygotowaniu próbek do analiz chemicznych oznaczono: odczyn gleby (pH) potencjometrycznie w roztworze wodnym i 1n KCl, a zawartość manganu i żelaza – metodą spektrofotometrii absorpcji atomowej (SP 1900 Pye-Unicam) [11]. Używano odczynników spektralnie czystych MERCK. Istotność statystyczną zróżnicowania wartości średnich testowano za pomocą analizy wariancji oraz testu rozsądnej istotnej różnicy – RIR Tukeya. Obliczenia wykonano za pomocą programu CSS Statistica 6.0 [12].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Odczyn gleb był zróżnicowany od bardzo kwaśnego w lasach Stobrawskich, kwaśnego w Rudawach Janowickich i Kowarach, do słabo kwaśnego we Wrocławiu i Środzie Śląskiej. Znaczny zakres zmienności odczynu badanych gleb (pH_{KCl} od 2,9 do 7,2) mógł różnicować rozpuszczalność manganu i żelaza w poszczególnych siedliskach, aczkolwiek poza wartościami leżącymi powyżej pH_{KCl} 6 w niektórych próbkach, odpowiadał optymalnej przyswajalności tych pierwiastków dla roślin.

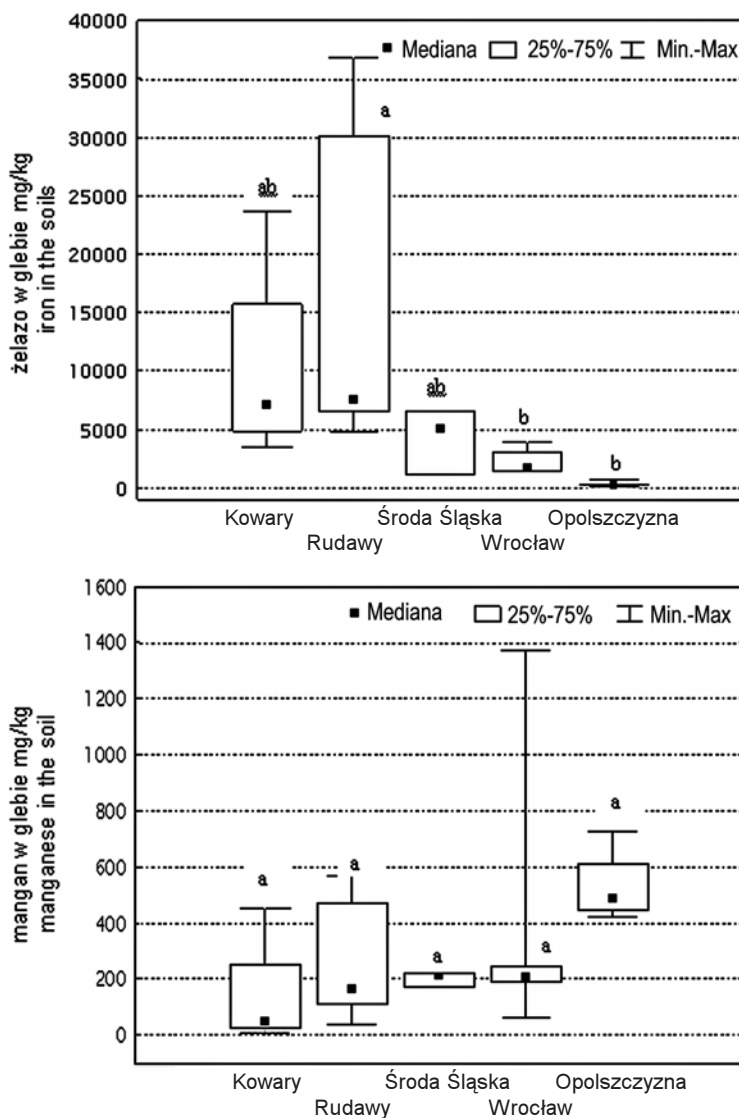
Zawartość żelaza w badanych glebach (Ryc. 1) była zróżnicowana – bardzo niska w Lasach Stobrawskich (128-748), niska we Wrocławiu (1381-3956) i Środzie Śląskiej (1120-6500), natomiast wysoka w Rudawach Janowickich (4733-36811) i Kowarach (3481-23620).

Zawartość manganu nie przekraczała w większości gleb wartości podawanych jako przeciętne i wynosiła, przykładowo 424-726 mg/kg w Lasach Stobrawskich. Natomiast we Wrocławiu, stwierdzono najwyższe zróżnicowanie zawartości tego pierwiastka w glebach (65-1375 mg/kg).

Zawartość żelaza w dwuletnich igłach świerków (Ryc. 2) ze stanowisk we Wrocławiu, Środzie Śląskiej i Lasach Stobrawskich była podobna i wynosiła średnio około 45 mg/kg, przy zakresie 20-90 mg/kg. Wyższą zawartość, średnio około 160 mg/kg (150-200) stwierdzono w igłach świerków z Kowarskiego Grzbietu, natomiast najbardziej zróżnicowaną 90-330 mg/kg, w igłach świerków z Rudaw Janowickich. Zawartość manganu (Ryc. 2) stwierdzono w igłach świerków rosnących na górskich stanowiskach w lasach nad Kowarami (śr. 1300, przy zakresie 307-1810 mg/kg). W igłach świerków z Rudaw Janowickich zawartość manganu była także wysoka (140-861), lecz nie wykazywała tak znacznego zróżnicowania jak w Kowarach. Najniższe i najmniej zróżnicowane zawartości manganu stwierdzono w igłach świerków ze stanowisk nizinnych w Środzie Śląskiej (14-172) i na Opolszczyźnie (16-72).

Pomiędzy zawartością żelaza w igłach świerka i jego zawartością w glebie oraz odczynem gleby twierdzono dodatnią korelację. Zależność taka nie wystąpiła pomiędzy zawartością manganu w igłach i glebie, a ujemną korelację wykazała zawartość manganu w igłach od odczynu (pH) gleby.

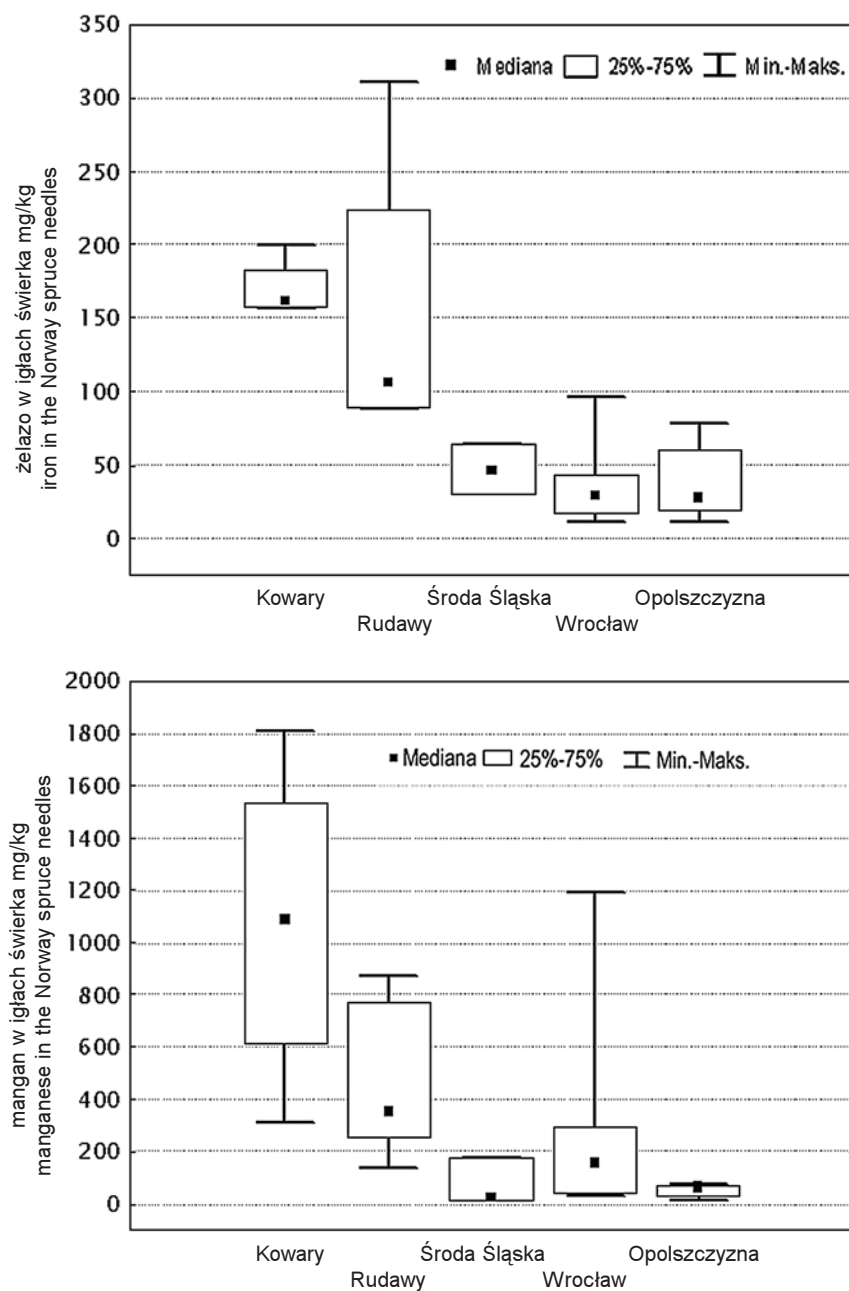
Zawartości żelaza w glebach badanych stanowisk mieszczą się w zakresach podawanych



Ryc. 1. Zawartość żelaza i manganu w glebie. Wykresy oznaczone różnymi literami wykazują istotne statystyczne zróżnicowanie na poziomie istotności $p < 0,05$ (test RIR).

Concentration of iron and manganese in the soil Whiskers market with different tabs are significantly different at probability level $p < 0,05$ (test RIR).

dla gleb przeciętnych lub zanieczyszczonych metalami ciężkimi [7]. Wyróżniającą się na tle pozostałych stanowisk, wysoka zawartość tego pierwiastka w glebach w Rudawach Janowickich uwarunkowana jest występowaniem na tym obszarze złóż polimetalicznych o wysokiej zawartości żelaza. Wysoka mineralizacja polimetaliczna w obrębie aureoli rozproszenia wokół złóż rudnych znajduje odbicie w glebach [1].



Ryc. 2. Zawartość żelaza i manganu w igłach świerka pospolitego. Wykresy oznaczone różnymi literami wykazują istotne statystyczne zróżnicowanie na poziomie istotności $p < 0,05$. (test RIR).

Concentration of iron and manganese in the Norway spruce needles. Whiskers market with different tabs are significantly different at probability level $p < 0,05$ (test RIR).

Duże zróżnicowanie zawartości manganu na terenie Wrocławia związane jest najprawdopodobniej ze specyficznymi właściwościami gleb miejskich.

Zawartość żelaza w igłach świerków ze stanowisk w miastach i Lasach Stobrawskich jest niższa od wartości uznawanych za przeciętne dla świerków [4, 9, 10]. Natomiast wartości maksymalne, stwierdzone na stanowiskach górskich, przewyższają górny zakres zawartości żelaza podawany dla świerków na Wyspach Brytyjskich, na Słowacji oraz w Polskich i Słowackich Karpatach [10]. Relatywnie wysokie maksymalne zawartości tego pierwiastka w igłach świerków w Sudetach, w stosunku do innych prowincji przyrodniczo-leśnych, stwierdzone były również podczas monitoringu stanu zdrowotnego lasów [5]. Wartości stwierdzone w igłach świerków górskich zbliżone są do wartości podawanych dla mchów w Karkonoszach [14], co jest istotne w badaniach biomonitoringowych, z wykorzystaniem tkanek roślin jako markerów poziomu zanieczyszczeń. Podwyższoną koncentrację u roślin na terenie Sudetów można wiązać z dużą zawartością tego pierwiastka w pyłach z elektrowni węglowych [10], których oddziaływanie w latach osiemdziesiątych wywierało znaczny wpływ na jakość środowiska tego regionu.

Zawartości manganu w dwuletnich igłach świerków (Ryc. 2) na stanowiskach w Lasach Stobrawskich i w Środzie Śląskiej (ok. 100 mg/kg) są zbliżone do wartości uznawanych za optymalne dla świerka, natomiast na pozostałych, są ogólnie wysokie, kilkakrotnie przekraczają wartości optymalne i sięgają nawet wartości uznawanych za toksyczne dla roślin, tj. powyżej 1000 mg/kg [6]. Najwyższą zawartość manganu (1809 mg/kg) stwierdzono w igłach świerków rosnących na górskich stanowiskach w lasach nad Kowarami. Zawartość ta znacznie przekracza wartość wykazaną w innych roślinach w Karkonoszach, np. w mchach – do 184 mg/kg. [14]. Porównanie takie może być cenną wskazówką przy wyborze gatunków do badań bioindykacji manganu w środowisku. Tak wysoka zawartość manganu w igłach świerka nie jest zjawiskiem wyjątkowym, gdyż podobne koncentracje stwierdzono nawet w prowincjach leśnych uznawanych za mniej skażone niż obszar, w którym prowadzono te badania [5]. W Sudetach, mimo poprawiających się, dzięki ograniczeniu emisji, warunkach środowiskowych, stwierdzona zawartość manganu w igłach świerka jest zbliżona do wartości podawanych wcześniej [1]. Świadczy to o uzależnieniu koncentracji tego pierwiastka w roślinach od czynników glebowych, lub o naturalnej specyfice geologicznej tego regionu.

Można przypuszczać, że w specyficznych warunkach siedliskowych dochodzi do intensywnej kumulacji manganu w igłach świerków. Zjawisko to obserwuje się szczególnie u świerków rosnących na glebach o podwyższonej zawartości pierwiastków śladowych. Ze względu na wielorakie interakcje pomiędzy pierwiastkami w glebie, a przede wszystkim udział manganu w procesach redox, badania kumulacji manganu w igłach świerków należałoby prowadzić na tle pełnego składu chemicznego gleb.

Brak korelacji pomiędzy zawartością manganu w igłach świerka a zawartością w glebie wynika prawdopodobnie ze złożoności form występowania tego pierwiastka w środowisku oraz z uwarunkowanej licznymi czynnikami jego dostępności dla roślin [6]. Ponadto koncentracja tego pierwiastka w tkankach świerków uzależniona jest od kondycji drzew oraz niedoboru innych pierwiastków. *Kaupenjohann* i wsp. [8] wykazali wzrost koncentracji manganu o 30-50% w igłach młodych świerków o słabej zdrowotności, po nawożeniu gleby związkami magnezu i wapnia.

WNIOSKI

1. Zawartość żelaza w glebach siedlisk miejskich i leśnych jest zróżnicowana i zależy od odczynu gleb.
2. Zawartość manganu nie jest związana z odczynem gleb i ogólnie mało zróżnicowana
3. Kumulacja żelaza w igłach świerków zależy od odczynu gleby i koncentracji tego pierwiastka w glebie.
4. Kumulacja manganu w igłach świerków zależy również od odczynu gleby, lecz nie jest warunkowana koncentracją manganu w glebie.
5. W specyficznych warunkach siedliskowych, może dochodzić do intensywnej kumulacji manganu w igłach świerka.

E. Bylińska, A. Dunajski

MANGANESE AND IRON CONCENTRATION IN THE NEEDLES
OF NORWAY SPRUCE (*PICEA ABIES* (L.) KARST)

SUMMARY

The iron and manganese concentrations were determined in the Norway spruce needles, growing within habitats of various ecological feature and under different impact of aerial pollution. The investigated sites were located in the urban and forest areas of the lowland part of Lower Silesia and within the Sudety Mts. The high variability of the iron concentration in the soils was correlated with soil pH. Concentration of manganese in the soil was less variable and not related to the soil pH. Relationships between iron concentration in the needle tissues and its soil concentration, as well as, soil pH were found. The concentration of magnesium in the plant tissue was related only soil pH, but did not related to its soil concentration. Higher concentration of iron and manganese was found in the spruce needles from the Sudety Mts., in relation to samples from the urban and forest lowland areas. Manganese contents in the Norway spruce tissue, depend on the complex ecological factors.

PIŚMIENNICTWO

1. Bylińska E.: Studia nad biogeochemią roślin z obszaru występowania złóż polimetalicznych w Rudawach Janowickiej (Sudety). Prace Botaniczne, L. Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego 1992.
2. Foerster H.: Żywnienie mineralne; w: Biologia świerka pospolitego, red. A. Boratyński, W. Bugała, Inst. Dendrologii PAN. Wyd. Naukowe, Poznań, 1998, 134-156
3. Grodzińska K., Szarek-Lukaszewska G.: Polish Mountain Forests: Past, Present and Future. Environ. Pollut. 1997, 98/3, 369-374
4. Innes J.: Influence of air pollution on the foliar nutrition of conifers in Great Britain. Environ. Pollut. 1995, 88, 1883-192.
5. Instytut Badawczy Leśnictwa. Stan Zdrowotny Lasów Polski w 2002 roku. Raport 2002. http://bazy.ibles.waw.pl/bazymonitor/raport02_spis.html
6. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN Warszawa, 1993, 280-290, 338.
7. Kabata-Pendias A. Zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi gleb użytków rolnych. PAN, Warszawa – Wrocław 1989.
8. Kaupenjohann M., Zech W., Hantschel R., Horn R., Schneider B.U.: Effects of fertilization; w: Forest decline and air pollution. Ecological Studies, 1989, 77, 418-424.

9. *Mankovska B.*: Geochemical Atlas of Slovakia – forest biomass. Geological Service of Slovak Republic, Bratislava, 1996.
10. *Mankovska B., Godzik B., Badea O., Shparyk Y., Maravcik P.*: Chemical and morfological characteristics of key tree species of the Carpathian Mountains. *Environ. Pollut.*, 2004, 130, 41-54.
11. Perkin-Elmer: Analytical Methods for Furance Atomic Absorption Spectrometry, 1984.
12. StatSoft Inc. CSS (Complete Statistical System): Statistica. References for stastistical procedures (DOS and Windows version), release 3.1, Statsoft Inc. Tulsa 1992.
13. *Stefan K., Furst A., Hacker R., Bartels U.*: Forest Foliar Condition in Europe. Technical Report EC and UN/Ece, Brussels, Geneva, 1997, 207.
14. *Żolnierz L., Fabiszewski J., Matuła J., Sobierajski Z., Wojtuś B.*: Bioindykacja opadu metali ciężkich i siarki w górnoreglowych borach Karkonoszy; w: Karkonoskie badania ekologiczne, Z. Fischer (red), Dziekanów Leśny, 1994, 191-202
15. *Żolnierz L., Fabiszewski J., Wojtuś B., Matuła J., Sobierajski Z.*: Status troficzny świerka (*Picea abies*) w świetle problemu zamierania borów górnoreglowych w Karkonoszach; w: Problemy ekologiczne wysokogórskiej części Karkonoszy, red. Z. Fischer, Ofic. Wyd. Inst. Ekol. PAN. Dziekanów Leśny, 1995, 187-212.

DOROTA KALEMBASA, BEATA WIŚNIEWSKA, DAWID JAREMKO

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA I MANGANU W WERMIKOMPOSTACH I PODŁOŻACH POPIECZARKOWYCH

THE CONTENT OF IRON AND MANGANESE IN VERMICOMPOSTS AND BEDS AFTER MUSHROOMS PRODUCTION

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej
Akademia Podlaska
08-110 Siedlce, ul. Prusa 14
Kierownik : prof. zw. dr hab. S. Kalembasa

W wermikompostach z obornika, wermikompostach przygotowanych z osadu ściekowego z dodatkiem torfu, kurzeńca, słomy i trocin oraz w podłożach po produkcji pieczarek oznaczono zawartość żelaza i manganu.

WSTĘP

W ciągu ostatnich lat można zaobserwować narastający problem związany z nagromadzeniem dużej ilości różnego rodzaju odpadów organicznych. Uciążliwość odpadów przejawia się naruszaniem obiegu materii, ubytkiem rolniczo-leśnej przestrzeni produkcyjnej, zwiększaniem nakładów na budowę wysypisk, kosztami ich eksploatacji a następnie rekultywacji. W związku z działalnością bytową i gospodarczą człowieka oraz rozwojem przemysłu powstają ogromne ilości osadów ściekowych jako produktu oczyszczania ścieków, które niezagospodarowane stanowią zagrożenie dla środowiska glebowego. Jednym ze sposobów utylizacji tego odpadu jest wermikompostowanie przy udziale dżdżownicy *Eisenia fetida* (Sav.), celem otrzymania wermikompostu wykorzystywanego w nawożeniu [3, 8, 14].

W ostatnich latach, w związku z nasilającym się rozwojem produkcji pieczarkarskiej, pojawił się problem nagromadzania znacznych ilości odpadu organicznego jakim jest podłoże popieczarkowe [1]. Z danych literaturowych [4, 6, 15] wynika, że badane materiały odpadowe, po zastosowaniu do gleby, powodują przyrosty plonów nawożonych roślin, a także korzystne zmiany w ich składzie chemicznym. Związki żelaza i manganu mają duże znaczenie w procesach glebotwórczych, a także wywierają wpływ na chemizm innych mikroelementów [12]. Pierwiastki te biorą udział w wielu ważnych procesach fizjologicznych zachodzących w roślinie, a ich rola związana jest ze zdolnością do zmiany stopnia utlenienia.

Celem niniejszych badań było określenie zawartości żelaza i manganu w wermikompostach i podłożach po produkcji pieczarek.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły: wermikomposty otrzymane z obornika bydlęcego (16 próbek), wermikomposty otrzymane na bazie osadu ściekowego z dodatkiem torfu, kurzeńca, słomy i trocin (23 próbki) oraz podłoża po produkcji pieczarek (31 próbek).

Substratami do produkcji wermikompostów były: obornik bydlęcy, osad ściekowy z mechaniczno-biologicznych oczyszczalni ścieków komunalnych, torf wysoki, kurzeniec od kur niosek, słoma, trociny, odpady przemysłu mięsnego. Z materiałów tych sporządzono mieszaniny (podłoża, wermikultur), które poddano procesowi wermikompostowania przy udziale dżdżownicy *Eisenia fetida* (Sav.). Wermikomposty zastosowane do badań otrzymano stosując technologię podaną w patencie *Kalembsa i współl.* [7]. W warunkach laboratoryjnych materiały organiczne nawilżano w celu utrzymania optymalnej wilgotności 70-75% wagowych. Po kilku dniach wstępnego rozkładu (w celu usunięcia nadmiaru amoniaku), doprowadzono podłoże za pomocą węglanu wapnia do pH 6,8-7,2. Do tak przygotowanych podłoży wprowadzono dżdżownice, które po upływie czterech miesięcy usunięto, a otrzymane wermikomposty wykorzystano do analiz.

Do badań wykorzystano także podłoża popieczarkowe pobrane z kilku gospodarstw produkujących pieczarki w rejonie Siedlec. Podłoża przygotowane były systemem tradycyjnym oraz kostki, a ich substratem był obornik koński i słoma żytnia.

W próbkach wermikompostów oraz podłoży popieczarkowych, po uprzednim wysuszeniu i rozdrobnieniu, oznaczono całkowitą zawartość żelaza i manganu. Materiał badawczy poddano mineralizacji „na sucho” w piecu muflowym w temperaturze 450°C. Zmineralizowany materiał w tygielkach potraktowano (na łaźni piaskowej) roztworem kwasu solnego ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$) w celu rozpuszczenia węglanów i wydzielienia krzemionki. Powstałe chlorki przeniesiono do kolby o pojemności 100 cm³ 10% HCl, oddzielając krzemionkę na sączku. W tak przygotowanym roztworze oznaczono całkowitą zawartość żelaza i manganu metodą spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie wzbudzoną plazmą (ICP-AES).

WYNIKI

Zawartość żelaza w analizowanych materiałach organicznych (Tab. I) była bardzo zróżnicowana. W wermikompostach otrzymanych z obornika średnia zawartość żelaza wynosiła 1871 mg/kg s.m. (od 1290 do 2321 mg/kg s.m.), przy współczynniku zmienności na poziomie 12,9%. Największą zawartość żelaza stwierdzono w próbkach wermikompostów otrzymanych na bazie osadu ściekowego z dodatkiem różnych materiałów organicznych. Wartość minimalna wynosiła 6210, a maksymalna 10251 mg/kg s.m. Średnia zawartość żelaza w wermikompostach otrzymanych z osadu ściekowego wynosiła 8043 mg/kg s.m., a współczynnik zmienności kształtował się na poziomie 12,6%.

Największe zróżnicowanie zawartości żelaza zanotowano w analizowanych podłożach popieczarkowych (od 492 do 19600 mg/kg s.m.). Średnia zawartość żelaza w tych podłożach wynosiła 4353 mg/kg s.m., przy wysokim poziomie współczynnika zmienności – 122,7%. Analiza chemiczna wykazała, że największą średnią zawartością żelaza charakteryzowały się wermikomposty otrzymane na bazie osadu ściekowego (średnio 8043 mg/kg s.m.) w porównaniu z podłożem popieczarkowym (średnio 4353 mg/kg s.m.) i wermikompostem z obornika (średnio 1871 mg/kg s.m.).

W wermikompostach obornikowych minimalna zawartość manganu (Tab. II) wynosiła 110 mg/kg s.m., a maksymalna 247 mg/kg s.m. Średnio w wermikompostach tych stwierdzono 186 mg/kg s.m. całkowitego manganu, a wartość współczynnika zmienności wynosiła 18,1%. Większe ilości związków manganu oznaczono w wermikompostach na bazie osa-

Tabela I. Zawartość (mg/kg s.m.) żelaza w analizowanych materiałach organicznych
The content of iron (mg/kg of D.M.) in analysed materials

Materiał organiczny	Zawartość			Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności (%)
	średnia	minimalna	maksymalna		
Wermikomposty z obornika bydlęcego, n = 16	1871	1290	2321	240,4	12,9
Wermikomposty na bazie osadu ściekowego, n = 23	8043	6210	10251	970	12,6
Podłoża po produkcji pieczarek, n = 31	4353	492	19600	5343	122,7

Tabela II. Zawartość (mg/kg s.m.) manganu w analizowanych materiałach
The content of manganese (mg/kg of D.M.) in analysed materials

Materiał organiczny	Zawartość			Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności (%)
	średnia	minimalna	maksymalna		
Wermikomposty z obornika bydlęcego, n = 16	186	110	247	33,7	18,1
Wermikomposty na bazie osadu ściekowego, n = 23	282	110	353	38,4	13,6
Podłoża po produkcji pieczarek, n = 31	328	103	687	146,7	44,7

du ściekowego. Średnia zawartość manganu dla tych wermikompostów wynosiła 282 mg/kg s.m., a współczynnik zmienności 13,6%.

Największą zawartością manganu charakteryzowały się podłoża po produkcji pieczarek. W analizowanych próbkach podłoży ilości te wahały się w granicach od 103 do 687 mg/kg s.m. Średnia dla analizowanych podłoży kształtowała się na poziomie 328 mg/kg s.m.

DYSKUSJA

Oznaczone zawartości żelaza w omawianych materiałach organicznych w wielu przypadkach były zbliżone do wartości podawanych przez innych autorów [2, 5, 10, 11]. Ilość żelaza oznaczona w wermikompostach z obornika bydlęcego była mniejsza od ilości żelaza oznaczonych przez *Kalembasę* [5] w oborniku bydlęcym i bardzo zbliżona do ilości oznaczonych przez *Gąsiora i współ.* [2] w wermikompostach z różnych oborników. Ilość żelaza w wermikompostach na bazie osadu ściekowego z dodatkami organicznymi były nieco większe od wartości podawanych w publikacjach *Kalembasy* [5], *Kosteckiej* [10] oraz *Mazura i współ.* [13].

Zawartości manganu w wermikompostach z obornika i wermikompostach na bazie osa-

du ściekowego były bardzo zbliżone do wartości publikowanych przez *Kalembasę* [5] oraz *Gąsiora* i wsp. [2].

Oznaczone ilości żelaza i manganu w podłożach po produkcji pieczarek wykazywały bardzo duże podobieństwa do wyników badań prowadzonych przez *Kalembasę* i *Wiśniewską* [6, 9].

WNIOSKI

1. Wśród badanych materiałów organicznych, stosowanych do nawożenia roślin, największą zawartość żelaza stwierdzono w wermikompostach otrzymanych na bazie osadu ściekowego, pośrednią w podłożach po produkcji pieczarek, a najmniejszą w wermikompostach otrzymanych z obornika bydlęcego.

2. Największą zawartość manganu oznaczono w podłożach popieczarkowych, mniejszą w wermikompostach na bazie osadu ściekowego, a najmniejszą w wermikompostach z obornika.

D. Kalembasa, B. Wiśniewska, D. Jaremko

THE CONTENT OF IRON AND MANGANESE IN VERMICOMPOSTS AND BEDS AFTER MUSHROOMS PRODUCTION

SUMMARY

The investigated materials were vermicomposts: produced from cattle farm yard manure, waste activated sludge with the addition of different organic materials and beds after mushrooms production. The vermicomposts were produced in controlled conditions from the materials collected from farms located at Siedlce region. The total content of iron and manganese in investigated samples after dry combustion were determined by ICP-AES method. The mean content of iron and manganese reached from following materials respectively : vermicomposts from cattle farm yard manure 1871 and 186; vermicomposts on the base of waste activated sludges 8043 and 282; beds after mushroom production 4353 and 328 mg/kg of D.M.

The highest content of iron was determined in the vermicomposts samples produced from waste activated sludges and the lowest in vermicomposts produced from cattle farmyard manure. In the case of manganese the highest content of this element was determined in beds after mushrooms production, the lowest in vermicomposts from farm yard manure.

PIŚMIENNICTWO

1. *Gapiński M., Woźniak W.*: Technologia uprawy i przetwarzania – Pieczarka. Podstawowe WRiL. Poznań, 1999, 85-86.
2. *Gąsior J., Kaniuczak J., Kostecka J.*: Skład chemiczny wermikompostów z obornika bydlęcego, owczego i trzody chlewnej. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 1998, 334, 143-148.
3. *Kalembasa D.*: Wermikompost – nawóz do rekultywacji gleb zdegradowanych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1995, 418, 591-596.
4. *Kalembasa D.*: Charakterystyka wermikompostów i ich przemiany w utworach piaszczystych. Rozprawy Nauk. AP w Siedlcach, 2000, 59, 5-85.
5. *Kalembasa D.*: Skład chemiczny wermikompostów. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2001, 475, 271-279.

6. Kalembsa D., Wiśniewska B.: Wykorzystanie podłoża popieczarkowego do rekultywacji gleb. Rocz. Glebozn., 2004, 55, zeszyt 2, 209-217.
7. Kalembsa S., Kalembsa D., Kania R.: Sposób utylizacji osadów z biologicznych oczyszczalni ścieków. Patent PL 167663B1, 1995.
8. Kalembsa S., Kalembsa D.: Wybrane chemiczne i biologiczne metody przeróbki osadów ściekowych. Biotechnologia, 1997, 36(1), 45-51.
9. Kalembsa S., Wiśniewska B.: Skład chemiczny podłoży po produkcji pieczarek. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2001, 475, 259-300.
10. Kostecka J., Kołodziej M.: Niektóre cechy wermikompostu produkowanego przez dżdżownicę kompostową *Eisenia fetida* (Sav.). Zesz. Post. Nauk Roln., 1995, 2, 35-45.
11. Kotowski J.: Zawartość makro- i mikroelementów w wermikompoście. Chemia i inżynieria ekologiczna. Opole 1997, 4,3, 363-367.
12. Lityński T., Jurkowska H.: Żyzność gleby i odżywianie się roślin. PWN, Wydanie I, Warszawa 1982.
13. Mazur K., Filipek-Mazur B., Kopeć M., Rościszewska M.: Skład chemiczny kompostów i wermikompostów z osadów i odpadów garbarskich. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1996, 437, 271-276.
14. Siuta J.: Zasoby i przyrodnicze użytkowanie odpadów organicznych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1996, 437, 23-30.
15. Wiśniewska B.: Wpływ okresu wermikompostowania odpadów organicznych na przemiany związków węgla i azotu w utworze glebowym oraz wartość nawozową wermikompostów. Rozprawa doktorska, 2002.

ZDZISŁAW CIEĆKO¹, STANISŁAW KALEMBASA², MIROSLAW WYSZKOWSKI,
ELŻBIETA ROLKA²

ODDZIAŁYWANIE ZANIECZYSZCZENIA KADMEM GLEBY NA ZAWARTOŚĆ ŻELAZA W ROŚLINACH UPRAWNYCH

IMPACT OF CADMIUM-CONTAMINATED SOIL ON THE IRON CONTENTS IN CROP PLANTS

¹Katedra Chemii Środowiska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Kierownik: prof. dr hab. Z. Ciećko

²Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej
Akademia Podlaska w Siedlcach
Kierownik: prof. dr hab. S. Kalembsa

Badano wpływ zanieczyszczenia gleby kadmem na zawartość żelaza w częściach nadziemnych i korzeniach roślin uprawnych. Wykazano istotną zależność zawartości żelaza w roślinach od zanieczyszczenia gleby kadmem, gatunku i organu rośliny oraz od dodatku kompostu, węgla brunatnego, wapna i bentonitu do gleby.

WSTĘP

Współczesne zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego wpływają także na zawartość metali ciężkich w glebach. Szczególną rolę wśród tych metali odgrywa kadm, zarówno ze względu na toksyczność, jak i skalę zanieczyszczenia [6, 9]. Z punktu widzenia zdrowia ludzi i zwierząt istotnym jest utrzymanie możliwie niskiej zawartości kadmu w glebach, a zwłaszcza w roślinach, które stosuje się do produkcji żywności i paszy [2, 4, 14]. Kadm należy do pierwiastków bardzo mobilnych. Jeśli występuje w glebach w dużych ilościach to wzrasta jego zawartość w roślinach uprawnych, co zmniejsza możliwość ich wykorzystania do celów konsumpcyjnych, paszowych i przemysłowych [2, 7]. Kadm może również oddziaływać na pobieranie przez rośliny wielu makro- i mikroelementów, niezbędnych do prawidłowego rozwoju roślin [2]. Podjęto zatem badania wpływu zanieczyszczenia gleby kadmem na zawartość żelaza w roślinach.

MATERIAŁ I METODY

Doświadczenia przeprowadzono w hali wegetacyjnej UWM w Olsztynie w wazonach polietylenowych wypełnionych glebą kwaśną o składzie granulometrycznym piasku gliniastego lekkiego. Charakterystykę gleb użytych w badaniach zamieszczono we wcześniej opublikowanej pracy [1].

Wazony były wypełnione 9 lub 10 kg gleby, do które dodano wzrastające dawki kadmu: 10, 20, 30 i 40 mg · kg⁻¹. Uprawiano cztery rośliny: oves, kukurydzę, łubin żółty i rzodkiewkę. Do gleb w doświadczeniu z owsem dodano: kompost, węgiel brunatny i wapno, a w doświadczeniu z pozostałymi roślinami – dodatkowo jeszcze bentonit. Kompost i węgiel brunatny stosowano w ilości 4%, a bentonit – 2% w stosunku do masy gleby. Dawka wapna odpowiadała 1 kwasowości hydrolitycznej gleby. Wazony, pogrupowane w zależności od zastosowanej substancji do neutralizacji kadmu, stanowiły poszczególne serie doświadczeń. Nawożenie mineralne (NPK: mocznik, superfosfat granulowany potrójny, sól potasowa – 57%) dostosowane było do potrzeb każdego gatunku roślin. Kadm wprowadzono do gleby w postaci chlorku kadmu. W czasie wegetacji roślin utrzymywano w wazonach wilgotność gleby na poziomie 60% kapilarnej pojemności wodnej.

W trakcie zbioru pobrano próbki części nadziemnych i korzeni roślin. Korzenie roślin oczyszczono z gleby przez płukanie wodą. W materiale roślinnym (wysuszonym) oznaczono zawartość żelaza metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) na spektrometrze Unicam 939 Solar. Obliczenia statystyczne wykonano pakietem Statistica [12].

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość żelaza w roślinach wykazywała znaczne zróżnicowanie w zależności od zanieczyszczenia gleby kadmem, gatunku i organu rośliny oraz od dodatku kompostu, węgla brunatnego, wapna i bentonitu (Tabele I-IV). Stwierdzono wyższą zawartość żelaza w korzeniach niż w częściach nadziemnych roślin. Najwięcej żelaza zawierały korzenie kukurydzy i łubinu żółtego.

Oddziaływanie zanieczyszczenia gleby kadmem na zawartość żelaza w roślinach było modyfikowane przez dodatek do gleby substancji inaktywujących (Tabele I-IV). W serii bez dodatku substancji do gleby wzrastające dawki kadmu spowodowały wzrost zawartości żelaza w słomie i korzeniach owsa oraz w częściach nadziemnych kukurydzy i łubinu żółtego. W przypadku słomy i korzeni owsa, po zastosowaniu kadmu w ilości 40 mg · kg⁻¹ gleby wzrost ten wynosił odpowiednio 211 i 27%. W częściach nadziemnych kukurydzy i łubinu żółtego największy wzrost zawartości żelaza zanotowano w obiektach zanieczyszczonych 40 mg Cd · kg⁻¹. Szczególnie duży (prawie 13-krotny) wzrost zawartości żelaza był w częściach nadziemnych łubinu żółtego. Relatywnie niewielki wpływ kadmu na zawartość żelaza zaznaczył się w korzeniach kukurydzy. Tendencję do spadku zawartości żelaza stwierdzono w częściach nadziemnych i korzeniach rzodkiewki. Ze względu na mały plon rzodkiewki z obiektów silnie zanieczyszczonych kadmem, analizowano tylko próbki z dwóch kombinacji.

Dodatek kompostu, węgla brunatnego, wapna i bentonitu do gleby łagodził na ogół wpływ kadmu na zawartość żelaza w roślinach. Substancje dodane do gleby spowodowały największe zmiany w zawartości żelaza w częściach nadziemnych łubinu żółtego oraz w częściach nadziemnych i korzeniach rzodkiewki. Zwłaszcza węgiel brunatny, zmniejszył zawartość żelaza, średnio o 76% w porównaniu z kombinacją kontrolną.

Z badań prowadzonych przez innych autorów [5, 10, 11, 13, 15, 16] wynika, że wpływ zanieczyszczenia gleby kadmem na rośliny jest uzależniony od szeregu czynników, z których podstawową rolę odgrywają zawartość metalu w glebie, gatunek i organ rośliny oraz właściwości gleby, a przede wszystkim jej odczyn i obecność substancji organicznej. Zależność taką potwierdzają także wyniki badań własnych. *Zhang i wsp.* [15] stwierdzili w doświadczeniach z różnymi genotypami pszenicy, że kadm powodował wzrost zawarto-

Tabela I. Zawartość żelaza w owsie ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.)
Iron content in oats ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ D.M.)

Dawka kadmu (mg · kg ⁻¹ gleby)	Serie doświadczenia				Średnia
	bez dodatków	kompost	węgiel brunatny	wapno	
Ziarno					
0	473	432	438	443	446
10	431	424	499	443	449
20	432	426	468	467	448
30	498	445	487	503	483
40	494	455	510	487	486
Średnia	466	436	480	469	463
r	0,531*	0,797**	0,733**	0,879**	0,890**
Słoma					
0	183	216	238	214	213
10	243	287	236	238	251
20	257	333	280	344	303
30	325	325	285	432	342
40	570	551	271	333	431
Średnia	316	342	262	312	308
r	0,897**	0,892**	0,778**	0,775**	0,986**
Korzenie					
0	3079	2594	3459	3412	3136
10	3601	2934	3493	3436	3366
20	4165	3607	3259	4502	3883
30	5389	3987	2638	4153	4042
40	3895	4194	3036	3970	3774
Średnia	4026	3463	3177	4208	3719
r	0,627*	0,985**	-0,763**	0,616*	0,819**

r – współczynnik korelacji

* istotne dla $p=0,05$

** istotne dla $p=0,01$

Tabela II. Zawartość żelaza w kukurydzy ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.)
Iron content in maize ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ D.M.)

Dawka kadmu (mg · kg ⁻¹ gleby)	Serie doświadczenia					Średnia
	bez dodatków	kompost	węgiel brunatny	wapno	bentonit	
Części nadziemne						
0	194	222	272	260	208	231
10	206	199	295	380	268	270
20	210	196	273	321	473	295
30	292	221	359	321	381	315
40	443	220	332	385	364	349
Średnia	269	212	306	333	339	292
r	0,882**	0,230	0,761**	0,588*	0,652*	0,994**
Korzenie						
0	5608	3714	4459	5007	4733	4704
10	5885	4519	5105	4993	5904	5281
20	5278	5011	5572	5713	7518	5818
30	6131	7085	5404	4723	6797	6028
40	5803	6045	5635	7364	4077	5785
Średnia	5741	5275	5235	5560	5806	5523
r	0,315	0,867**	0,874**	0,655*	-0,047	0,861**

r – współczynnik korelacji

* istotne dla $p=0,05$

** istotne dla $p=0,01$

ści żelaza jedynie w korzeniach i źdźbłach. Nie potwierdzono tego zjawiska doświadczeniach *Jalili i wsp.* [8]. *Zoronz i wsp.* [16] natomiast wykazali, że wzrastające dawki kadmu powodowały zmniejszenie zawartości żelaza w częściach nadziemnych roślin doświadczalnych.

Wzrost odczynu gleby przez wapnowanie oraz polepszenie jej właściwości sorpcyjnych, np. przez zastosowanie substancji wiążących metale, wpływa na większą sorpcję i powstawanie trudno rozpuszczalnych form metali, co ogranicza ich pobieranie przez rośliny [2, 3, 10]. Szczególną rolę spełnia substancja organiczna, o dużym stopniu humifikacji (torf, węgiel brunatny), która znacznie lepiej niż świeża „zatrzymuje” kadm w glebie [13]. Taką zależność potwierdziły również badania własne, w których zastosowanie substancji wiążących metale (kompostu, wapna i bentonitu) ograniczało na ogół wpływ kadmu na zawartość żelaza w roślinach.

Tabela III. Zawartość żelaza w łubinie żółtym ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{s.m.}$)
 Iron content in yellow lupine ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{D.M.}$)

Dawka kadmu (mg · kg ⁻¹ gleby)	Serie doświadczenia					Średnia
	bez dodatków	kompost	węgiel brunatny	wapno	bentonit	
Części nadziemne						
0	227	194	182	191	196	198
10	296	189	204	208	279	235
20	772	630	466	490	478	567
30	3400	703	445	632	394	1115
40	2897	2430	508	590	591	1403
Średnia	1518	829	361	422	388	704
r	0,882**	0,851**	0,910**	0,921**	0,913**	0,969**
Korzenie						
0	6025	5473	6441	7247	9886	7014
10	8809	6596	5761	7832	9848	7769
20	na	9333	6513	7826	10121	8448
30	na	6410	6043	7258	8461	7043
40	na	na	5906	7093	9109	7369
Średnia	7417	6953	6133	7451	9485	7529
r	–	0,431	-0,377	-0,397	-0,677*	-0,004

r – współczynnik korelacji

* istotne dla $p=0,05$

** istotne dla $p=0,01$

na – nie analizowano ze względu na małą ilość materiału roślinnego

WNIOSKI

1. Zawartość żelaza w roślinach wykazywała znaczne zróżnicowanie w zależności od gatunku i organu rośliny. Zawartość żelaza w korzeniach była większa niż w częściach nadziemnych roślin, szczególnie w kukurydzy i łubinie żółtym.

2. Wzrastające dawki kadmu w glebie spowodowały wzrost zawartości żelaza w słomie i korzeniach owsa oraz w częściach nadziemnych kukurydzy i łubinu żółtego. W częściach nadziemnych i korzeniach rzodkiewki zaznaczyła się nawet tendencja do spadku zawartości żelaza.

3. Dodatek do gleby kompostu, węgla brunatnego, wapna i bentonitu spowodował naj-

Tabela IV. Zawartość żelaza w rzodkiewce ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.)
Iron content in radish ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ D.M.)

Dawka kadmu (mg · kg ⁻¹ gleby)	Serie doświadczenia					Średnia
	bez dodatków	kompost	węgiel brunatny	wapno	bentonit	
Części nadziemne						
0	941	706	453	629	634	672
10	888	625	618	561	602	659
20	na	654	486	740	676	639
30	na	626	403	640	550	555
40	na	533	418	669	453	513
Średnia	915	629	476	648	583	608
r	—	-0,866**	-0,525*	0,387	-0,760**	-0,956**
Korzenie						
0	1569	1045	1183	1039	1022	1172
10	1250	1039	1172	998	1040	1100
20	na	831	713	983	1023	887
30	na	849	703	984	932	867
40	na	885	650	984	722	785
Średnia	1410	930	884	998	948	962
r	—	-0,773**	-0,903**	-0,819**	-0,841**	-0,964**

r – współczynnik korelacji

* istotne dla $p=0,05$, ** istotne dla $p=0,01$,

na – nie analizowano ze względu na małą ilość materiału roślinnego

większe zmiany zawartości żelaza w częściach nadziemnych łubinu żółtego oraz w częściach nadziemnych i korzeniach rzodkiewki. Miały one kierunek ujemny i były najbardziej widoczne po zastosowaniu węgla brunatnego.

Z. Ciećko, S. Kalembasa, M. Wyszowski, E. Rolka

IMPACT OF CADMIUM-CONTAMINATED SOIL ON THE IRON CONTENTS IN CROP PLANTS

SUMMARY

The aim of the study was to assess the effect of soil contamination with cadmium (10, 20, 30 and 40 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) on the iron contents in above-ground parts and roots of oats, maize, yellow lupine and radish. In order to reduce the negative effect of cadmium on plants, the soil was supplemented as follows: (a) in the experiment with oats – compost, brown coal and lime, and (b) in the experiment

with the remaining plants – the above-mentioned additions and bentonite. The iron contents in plants varied considerably and were affected by soil contamination with cadmium, plant species and parts, as well as the application of additional material to the soil.

Increasing amounts of cadmium in the soil caused an increase in the iron content in straw and roots of oats and in above-ground parts of maize and yellow lupine. A relatively low effect of cadmium was observed in the roots of maize and yellow lupine while the of iron contents decreased in above-ground parts a roots of radish. The application of compost, brown coal, lime and bentonite to the soil involved the greatest changes in the content of iron in above-ground parts of yellow lupine, as well as in above-ground parts and the roots of radish. These effects were negative and were the most pronounced after the application of brown coal.

PIŚMIENNICTWO

1. Ciećko Z., Kalembsa S., Wyszowski M., Rolka E.: The effect of elevated cadmium content in soil on the uptake of nitrogen by plants. *Plant, Soil Environ.* 2004, 50(7): 283-294.
2. Ciećko Z., Wyszowski M., Krajewski W., Zabielska J.: Effect of organic matter and liming on the reduction of cadmium uptake from soil by triticale and spring oilseed rape. *Sci. Total Environ.* 2001, 281(1-3): 37-45.
3. Ciećko Z., Wyszowski M., Żołnowski A.: Ocena wpływu kory drzewnej i torfu oraz wapnowania na pobieranie kadmu przez owies i kukurydzę. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 1995, 418, 603-609.
4. Dahiya S. S., Goel S., Antil R. S., Kanoasra S. P. S.: Effect of farmyard manure and cadmium on the dry matter yield and nutrient uptake by maize. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 1987, 35 (3), 460–464.
5. Florijn P. J., Van Beusichem M. L.: Cadmium distribution in maize inbred lines: effects of pH and level of Cd supply. *Plant Soil* 1993, 153 (1), 49-84.
6. Gąszczyk R.: Badanie akumulacji i usuwania Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn przez Ca, K, Mg i NH_4 z materiału glebowego w zróżnicowanych warunkach odczynu i natlenienia. *Rozpr. habilit.*, Wyd. AR Lublin 1991.
7. Gorlach E., Gambuś F., Jamroży G., Tomek A.: Zawartość kadmu w nerkach i wątrobie saren zależnie od miejsca ich bytowania i wieku. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 1996, 434, 89-98.
8. Jalil, A., Selles, F., Clarke, J.M.: Effect of cadmium on growth and the uptake of cadmium and other elements by durum wheat. *J. Plant Nutr.* 1994, 17, 1839-1858.
9. Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN. Warszawa 1999.
10. Laxen P.D.H.: Trace metal adsorption/desorption on hydrous ferric oxide under realistic conditions. *Water Res.* 1985, 19, 1229-1236.
11. Rogóż A.: Zawartość i pobranie niektórych mikroelementów i metali ciężkich przez słonecznik i kukurydzę w zależności o dawki wapna. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 1996, 434, 213-217.
12. StatSoft, Inc. STATISTICA (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com, 2003.
13. Strzyszczyński Z.: Imisje przemysłowe a przydatność gleb do produkcji rolniczej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 1992, 401, 281-283.
14. Thakur N. P., Kansal B. D.: Effect of cadmium application to soils on dry matter yield and Cd concentration in maize fodder. *Indian J. Ecol.* 1982, 19 (1), 15-19.
15. Zhang G., Fukami M., Sekimoto H.: Influence of cadmium on mineral concentrations and yield components in wheat genotypes differing in Cd tolerance at seedling stage. *Field Crops Res.* 2002, 77, 93-98.
16. Zornoza P., Vázquez S., Esteban E., Fernández-Pascual M., Carpena R.: Cadmium-stress in nodulated white lupin: strategies to avoid toxicity. *Plant Physiol. Biochem.* 2002, 40, 1003-1009.

AGNIESZKA KLINK, JÓZEF KRAWCZYK, BARBARA LETACHOWICZ

ŻELAZO I MANGAN W LIŚCIACH *NYMPHAEA ALBA* L.
I *NUPHAR LUTEA* (L.) SIBITH. & SM. Z TERENU
POJEZIERZA LESZCZYŃSKIEGO

IRON AND MANGANESE IN LEAVES OF *NYMPHAEA ALBA* L.
AND *NUPHAR LUTEA* (L.) SIBITH. & SM. FROM
POJEZIERZE LESZCZYŃSKIE

Zakład Ekologii i Ochrony Przyrody
Instytut Biologii Roślin
Uniwersytet Wrocławski
50-328 Wrocław, ul. Kanonia 6/8,
Kierownik: prof. dr hab. A. Samecka-Cymerman

*Oznaczono zawartości żelaza i manganu w wodzie, osadach dennych i liściach *Nymphaea alba* L. i *Nuphar lutea* (L.) Sibith. & Sm. z 14 jezior Pojezierza Leszczyńskiego. Na tej podstawie określono stosunek żelaza do manganu w liściach badanych roślin oraz przeanalizowano zależności między zawartością badanych mikroelementów w środowisku i w roślinach.*

WSTĘP

Nymphaea alba L. i *Nuphar lutea* (L.) Sibith. & Sm. są roślinami podlegającymi całkowitej ochronie. Wchodzą one w skład zbiorowisk makrohydrofitów o liściach pływających, które są bardzo ważnym składnikiem płytkich ekosystemów wodnych [9], ponieważ odgrywają istotną rolę w ich produkcji pierwotnej [16] oraz w obiegu pierwiastków [14].

W wodzie silnie natlenionej żelazo występuje przede wszystkim w postaci trudno rozpuszczalnego i łatwo sedimentującego wodorotlenku żelaza oraz dość powszechnie w kompleksach z substancją organiczną. Z kolei w warunkach beztlenowych metal ten ulega redukcji do formy dwuwartościowej, która jest łatwiej rozpuszczalna i w związku z tym może być masowo uwalniana z sestonu i osadów dennych [8]. W wodach beztlenowych, bogatych w siarkę powstają bardzo trudno rozpuszczalne siarczki żelaza [10]. Mangan ulega podobnym przemianom w środowisku wodnym, chociaż występuje w mniejszych ilościach, a jego rozpuszczalność jest większa [8].

Celem niniejszych badań było oznaczenie zawartości żelaza i manganu w wodzie, osadach dennych i liściach *Nymphaea alba* i *Nuphar lutea* z jezior Pojezierza Leszczyńskiego.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były liście pływające grzybieni białych *Nymphaea alba* i grążeli żółtych *Nuphar lutea*, pobrane z 25 stanowisk, rozmieszczonych w strefie litoralnej 14 eutroficznych jezior Pojezierza Leszczyńskiego. Wszystkie liście zebrane do analiz były w wieku 3-4 tygodni (dojrzałe, bez oznak rozkładu). W miejscach pobierania materiału roślinnego, pobrano również próbki wody, z głębokości od 5 do 25 cm oraz próbki osadów dennych, z głębokości odpowiadającej strefie korzeniowej badanych makrohydrofitów.

Pobrane próbki wody przefiltrowano, przy użyciu Whatman glass microfiber filter (GF/C), osady denne wysuszono powietrznie i przesiano przez sito 1 mm, a liście grzybieni i grążeli dokładnie umyto w wodzie destylowanej, wysuszono i zmielono. 200 mg tak przygotowanych osadów i materiału roślinnego trawiono w stężonym kwasie azotowym w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, po czym podwyższano temperaturę do 95°C i dodawano nadtlenek wodoru (35%) do momentu uzyskania klarownego wyciągu. Otrzymany wyciąg uzupełniano wodą redestylowaną do objętości 5 ml.

Zawartości żelaza i manganu oznaczono za pomocą techniki ICP (Spectroflame SIMSEQ), wobec wzorców (BDH Chemicals Ltd, reagent grade), zróżnicowanych, jak w badanych próbkach oraz wobec ślepej próby przygotowanej w 0,5 M kwasie azotowym. Powtarzalność wykorzystanych procedur oszacowano na poziomie 97±4%, w oparciu o wyniki analiz przeprowadzonych na materiałach referencyjnych (WEPAL). Materiały referencyjne składały się z igieł sosny i liści grzybieni białych.

Oznaczenia zawartości żelaza i manganu w próbkach wody, osadów dennych i roślin wykonano w Katolickim Uniwersytecie w Nijmegen w Holandii (Department of Aquatic Ecology and Biogeology).

Wszystkie analizy wykonano w trzech powtórzeniach. Uzyskane wyniki podano w odniesieniu do suchej masy roślin i powietrznie suchych osadów dennych oraz porównano je z danymi literaturowymi, które również odnoszą się do suchej masy roślin i powietrznie suchych osadów.

Zmienność zawartości żelaza i manganu w wodzie, osadach dennych i roślinach określono metodą analizy wariancji oraz obliczono najmniejszą istotną różnicę NIR. Ponadto za pomocą testu-t [13] określono zróżnicowanie zawartości badanych metali w liściach *Nymphaea alba* i *Nuphar lutea* rosnących w jednym stanowisku. Zależności pomiędzy zawartością badanych pierwiastków w roślinach a ich zawartością w środowisku określono obliczając współczynniki korelacji R i podając równania regresji liniowej [18]. Wszystkie obliczenia matematyczno-statystyczne wykonano przy pomocy programu Statistica [15].

WYNIKI I DYSKUSJA

Przeprowadzona analiza wariancji wykazała istotne zróżnicowanie badanych stanowisk *Nymphaea alba* i *Nuphar lutea*, pod względem zawartości żelaza i manganu w wodzie, osadach dennych i roślinach (Tab. I i II).

Zawartości żelaza w wodzie badanych stanowisk *Nymphaea alba* i *Nuphar lutea* mieściły się w granicach od poniżej poziomu wykrywalności (2,10 mg/l) do 11,1 µg/l (Tab. I) i były niższe od wartości podawanych przez *Kabatę-Pendias* i *Pendiasa* [7] oraz *Dojlido* [2] jako charakterystyczne dla czystych wód powierzchniowych. Również zawartości manganu (Tab. II) były stosunkowo niskie i nie przekraczały wartości 6 µg/l, uważanej za tło dla wód rzecznych [7] oraz średniej światowej zawartości manganu w wodzie (8,2 µg/l) [11]. Jedynie w wodzie stanowisk 1 i 7 stężenia manganu były nieco wyższe i wynosiły kolejno 8,22 oraz 8,60 µg/l.

Osady denne badanych stanowisk zawierały żelazo i mangan (Tab. I i II) w niewielkich

Tabela I. Zawartości żelaza w wodzie, osadach dennych i liściach *Nymphaea alba* i *Nuphar lutea* z terenu Pojezierza LeszczyńskiegoThe concentrations of iron in water, bottom sediments and leaves of *Nymphaea alba* and *Nuphar lutea* from Pojezierze Leszczyńskie

Jezioro	Stano- wisko	Woda ^a	Osady dennie ^b	<i>Nymphaea alba</i> ^c	<i>Nuphar lutea</i> ^c
Łoniewskie	1	11,1	0,66		52,7
	2	5,90	2,28		45,9
Grodzisko	3	ND	2,32		51,1
Wojnowickie	4	ND	1,51	55,5	
Witosławskie	5	ND	0,31	72,6	
Dominickie	6	4,20	0,31	92,6	
Wielkie	7	9,00	0,39	125	
	8	6,77	1,33	129	62,7
	9	8,80	1,11	104	86,8
Małe	10	6,80	3,99	112	
	11	5,00	2,01		117
Boszkowskie	12	7,60	2,62	162	80,1
	13	9,80	2,41		128
	14	8,70	0,19	211	
Olejnickie	15	ND	3,99	61,5	62,5
	16	ND	1,47		35,4
Górskie	17	ND	1,27	81,1	
	18	ND	7,18		51,4
	19	ND	2,23	43,7	
Osłonińskie	20	4,70	0,37	71,1	
	21	4,20	0,16	57,3	
Miałkie	22	ND	0,31		59,5
Lgiń Mały	23	ND	5,89		49,7
	24	ND	5,61		56,1
Lgiń Duży	25	ND	0,48	39,8	52,3
F obl		226	351	486	558
F tab		1,74	1,74	2,04	2,04
NIR		0,57	0,29	6,20	3,21

^a – zawartości w µg/l^b – zawartości w mg/kg suchej masy osadów dennych^c – zawartości w mg/kg suchej masy osadów roślin

ND – zawartości poniżej poziomu wykrywalności (2,10 µg/l)

Tabela II. Zawartości manganu w wodzie, osadach dennych i liściach *Nymphaea alba* i *Nuphar lutea* z terenu Pojezierza LeszczyńskiegoThe concentrations of manganese in water, bottom sediments and leaves of *Nymphaea alba* and *Nuphar lutea* from Pojezierze Leszczyńskie

Jezioro	Stano- wisko	Woda ^a	Osady dennie ^b	<i>Nymphaea alba</i> ^c	<i>Nuphar lutea</i> ^c
Łoniewskie	1	8,22	707		171
	2	2,28	389		149
Grodzisko	3	ND	153		179
Wojnowickie	4	ND	369	78,1	
Witosławskie	5	ND	315	72,4	
Dominickie	6	ND	491	166	
Wielkie	7	8,60	776	479	
	8	3,05	661	298	189
	9	2,64	826	284	303
Małe	10	0,68	660	403	
	11	0,94	797		169
Boszkowskie	12	0,87	521	253	147
	13	1,29	345		219
	14	0,99	113	289	
Olejnickie	15	ND	95,8	81,3	107
	16	ND	167		121
Górskie	17	ND	397	81,0	
	18	ND	110		103
	19	ND	607	84,0	
Osłonińskie	20	1,93	356	112	
	21	1,52	533	183	
Miałkie	22	ND	246		140
Lgiń Mały	23	ND	480		107
	24	ND	944		80,0
Lgiń Duży	25	ND	295	55,7	109
F obl		941	7927	3269	619
F tab		1,74	1,74	2,04	2,04
NIR		0,20	7,83	6,74	6,56

^a – zawartości w µg/l^b – zawartości w mg/kg suchej masy osadów dennych^c – zawartości w mg/kg suchej masy osadów roślin

ND – zawartości poniżej poziomu wykrywalności (0,47 µg/l)

Tabela III. Statystycznie istotne zależności między zawartością żelaza i manganu w środowisku i w roślinach *Nymphaea alba* i *Nuphar lutea*
 Statistically significant relations between iron and manganese contents of environment and of plants *Nymphaea alba* and *Nuphar lutea*

Gatunek	Zależność	Równanie regresji	P ^a	Robl. ^b
<i>Nymphaea alba</i>	x – zawartość Fe w wodzie y – zawartość Fe w roślinach	$y=53,8+10032x$	0,82	0,000
	x – zawartość Mn w wodzie y – zawartość Mn w roślinach	$y=126+43,8x$	0,70	0,004
	x – zawartość Mn w osadach dennych y – zawartość Mn w roślinach	$y=35,3+0,35x$	0,60	0,017
<i>Nuphar lutea</i>	x – zawartość Fe w wodzie y – zawartość Fe w roślinach	$y=53,3+3348x$	0,52	0,048

^a – poziom istotności

^b – współczynnik korelacji

ilościach, niższych od zawartości naturalnych, charakterystycznych dla niezanieczyszczonych zbiorników wodnych [2, 7]. Tylko w kilku stanowiskach, zawartości manganu w osadach dennych przekraczały wartości tła, podawane przez *Kabatę-Pendias i Pendiasa* [7], *Grosboisa* i innych [5] oraz *Woitke 'go* i innych [17].

W liściach grzybieni i grążeli ze wszystkich badanych stanowisk, zawartości żelaza (Tab. I) mieściły się w zakresie charakterystycznym dla makrohydrofitów z terenów niezanieczyszczonych [3, 12] oraz w zakresie, uważanym za naturalny dla roślin nie będących bioakumulatorami tego pierwiastka (2-700 mg/kg) [1]. Również zawartości manganu (Tab. II) nie przekraczały wartości tła [3, 12], ale były kilkakrotnie wyższe od poziomu zapotrzebowania roślin na ten pierwiastek, który według *Kabatę-Pendias i Pendiasa* [7] wynosi od 10 do 25 mg/kg. Według tych autorów, właściwy stosunek żelaza do manganu, niezbędny dla równowagi procesów enzymatycznych w roślinach wynosi od 1,5 do 2,5. We wszystkich populacjach badanych makrohydrofitów stosunek ten był wyraźnie niższy, wynosił od 0,26 do 1,00 (średnio 0,49) dla grzybieni oraz od 0,29 do 0,70 (średnio 0,43) dla grążeli, co wskazuje na nadmiar manganu. Nie obserwowano jednak żadnych objawów toksyczności manganu na organach badanych roślin.

Zależność między zawartością metalu w środowisku, a jego zawartością w materiale roślinnym świadczy o możliwości wykorzystania badanej rośliny jako bioindykatora w ocenie skażenia środowiska analizowanym metalem [4]. W związku z tym dodatnie korelacje między zawartością żelaza i manganu w badanych makrohydrofitach a ich zawartością w wodzie lub w podłożu świadczą (Tab. III) o możliwości wykorzystania grzybieni białych i grążeli żółtych w bioindykacji skażenia środowiska tymi metalami.

WNIOSKI

1. Zawartości żelaza i manganu w wodzie i osadach dennych badanych stanowisk *Nymphaea alba* i *Nuphar lutea* były niskie i nie przekraczały wartości tła.

2. W liściach grzybieni białych i grążeli żółtych ze wszystkich badanych stanowisk, zawartości żelaza i manganu mieściły się w zakresie charakterystycznym dla makrohydrofitów z terenów niezanieczyszczonych

3. Średni stosunek żelaza do manganu w liściach grzybieni białych i grążeli wynosił kolejno 0,49 oraz 0,43, nie obserwowano jednak żadnych objawów toksyczności manganu na organach badanych roślin.

4. Istotne, dodatnie korelacje między zawartością żelaza i manganu w roślinach a ich zawartością w wodzie lub w podłożu świadczą o możliwości wykorzystania grzybieni białych i grążeli żółtych w bioindykacji skażenia środowiska badanymi metalami.

A. Klink, J. Krawczyk, B. Letachowicz

THE IRON AND MANGANESE IN LEAVES OF *NYMPHAEA ALBA* L.
AND *NUPHAR LUTEA* (L.) SIBITH. & SM. FROM POJEZIERZE LESZCZYŃSKIE

SUMMARY

The aim of this investigation was to determine the concentrations of iron and manganese in water, bottom sediments and leaves of *Nymphaea alba* L. and *Nuphar lutea* (L.) Sibith. & Sm. from 14 lakes of Pojezierze Leszczyńskie with Inductively Coupled Plasma Emission Spectrophotometry – ICP (Spectroflame SIMSEQ).

The concentrations of investigated metals in water and bottom sediments do not surpassed background levels. Also in the leaves of *Nymphaea alba* and *Nuphar lutea*, the iron and manganese contents were within ranges, typical for macrohydrophytes from unpolluted areas. Mean Fe:Mn ratio in leaves of *Nymphaea alba* and *Nuphar lutea* were estimated at 0.49 and 0.43, respectively, but no toxic effect of manganese were observed.

Significant, positive correlations between concentrations of iron and manganese in plants and concentrations of these elements in water or sediment suggest that *Nymphaea alba* and *Nuphar lutea* may be useful as an indicator of metal accumulation.

PIŚMIENNICTWO

1. Álvarez E., Fernández Marcos M.L., Vaamonde C., Fernández-Sanjurjo M.J.: Heavy metals in the dump of an abandoned mine in Galicia (NW Spain) and in the spontaneously occurring vegetation. The Science of Total Environment 2003, 313, 185-197.
2. Dojlido J.R.: Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok 1995.
3. Dykijowa D.: Selective uptake of mineral ions and their concentration factors in aquatic higher plants. Folia Geobotanica et Phytotaxonomica 1979, 14, 280-325.
4. Franzin W.G., McFarlane A.: An Analysis of the Aquatic Macrophyte, *Myriophyllum exalbenscens*, as an Indicator of Metal Contamination of Aquatic Ecosystems near a Base Metal Smelter. Bull Environm. Toxicol. 1980, 24, 597-605.
5. Grosbois C.A., Horowitz A.J., Smith J.J., Elrick K.A.: The effect of mining and related activities on the sediment-trace element geochemistry of Lake Coeur d'Alene, Idaho, USA. Part III. Downstream effects: the Spokane River Basin. Hydrol. Process. 2001, 15, 855-875.
6. Joachimiak B.: Jeziora województwa leszczyńskiego. Leszczyńska Oficyna Wydawnicza, Leszno 1995.
7. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Wydanie I, Warszawa 1993.

8. Kajak Z.: Hydrobiologia-limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. PWN, Wydanie I, Warszawa 1998.
9. Kok C.J., Meesters H.W.G., Kempers A.J.: Decomposition rate, chemical composition and nutrient recycling of *Nymphaea alba* L. floating leaf blade detritus as influenced by pH, alkalinity and aluminium laboratory experiments. Aquatic Botany 1990, 37, 215-227.
10. Lamers L.P.M., Tomassen H.B.M., Roelofs J.G.M.: Sulfate-Induced Eutrophication and Phytotoxicity in Freshwater Wetlands. Environ. Sci. Technol. 1998, 32, 199-205.
11. Lee S., Moon J.W., Moon H.S.: Heavy metals in the bed and suspended sediments of Anyang River, Korea: implications for water quality. Environmental Geochemistry and Health 2003, 25, 433-452.
12. Markert B.: Presence and significance of naturally occurring chemical elements of the periodic system in the plant organism and consequences for future investigations on inorganic environmental chemistry in ecosystems. Vegetatio 1992, 103, 1-30.
13. Parker R.E.: Introductory Statistics for Biology. Edward Arnold Publishers Ltd., London 1983.
14. Pip E.: Cadmium, copper and lead in aquatic macrophytes in Shoal Lake (Manitoba-Ontario). Hydrobiologia 1990, 208, 253-260.
15. StatSoft, Inc. 2001. STATISTICA for Windows (data analysis software system), version 6. www.statsoft.com.
16. Van der Velde G., Peelen-Bexkens P.M.M.: Production and Biomass of Floating Leaves of Three Species of Nymphaeaceae in Two Dutch Waters. International Symposium on Aquatic Macrophytes, Nijmegen, 1983, 230-235.
17. Woitke P., Wellmitz J., Helm D., Kube P., Lepom P., Litheraty P.: Analysis and assessment of heavy metal pollution in suspended soils and sediments of the River Dunabe. Chemosphere 2003, 51, 633-642.
18. Żuk B.: Biometria stosowana. PWN, Warszawa 1989.

DANUTA WIECHULA¹, KRZYSZTOF LOSKA², IRENA KORUS²

WPŁYW WARUNKÓW TLENOWYCH I ODCZYNU NA ZAWARTOŚĆ MANGANU W WODZIE ZBIORNIKA RYBNICKIEGO

THE IMPACT OF AEROBIC CONDITIONS AND PH ON MANGANESE CONCENTRATION IN THE WATER OF RYBNIK RESERVOIR

¹Katedra i Zakład Toksykologii
Śląska Akademia Medyczna,
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec
e-mail: dwiechula@slam.katowice.pl
Kierownik: prof. dr hab. J. Kwapiński

²Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
Politechnika Śląska,
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice

W pracy przedstawiono wpływ zawartości tlenu, odczynu, a także temperatury wody na zawartość manganu rozpuszczonego w wodzie.

WSTĘP

Obecność manganu w wodach powierzchniowych jest wynikiem naturalnych procesów obejmujących zarówno erozję skał i gleb jak również uwalnianie tego pierwiastka zdeponowanego w osadach dennych. Mangan wprowadzany do zbiorników jest w znacznych ilościach adsorbowany na zawiesinach i stosunkowo szybko ulega wytrącaniu i gromadzeniu w osadach [1]. Zmiana warunków w przydennej warstwie wody, a szczególnie obniżenie pH, zwiększa remobilizację manganu z osadów. Zachowanie się manganu w wodzie zależy również od stopnia natlenienia wody. W warunkach tlenowych mangan utlenia się do nierozpuszczalnego MnO_x , ulegającego sedymentacji, natomiast w warunkach beztlenowych mangan ulega redukcji i przechodzi ponownie do wody. Fluktuacja manganu w warstwie przydennej głębszych zbiorników może odzwierciedlać sezonowe zmiany natlenienia wody związane ze stratyfikacją. Wpływ na zachowanie się manganu w warstwie przydennej wody może mieć również temperatura oraz zawartość materii organicznej [1, 5, 6].

Celem pracy była ocena wpływu odczynu, stopnia natlenienia, a także temperatury wody na zawartość manganu w wodzie powierzchniowej i przydennej Zbiornika Rybnickiego, zbiornika zaporowego zbudowanego na rzece Rudzie. Zasadniczym celem zbiornika jest chłodzenie wody kondensatorów Elektrowni Rybnik. Wykorzystanie zbiornika do celów chłodzenia powoduje, że woda zbiornika jest w znacznym stopniu „zanieczyszczona” termicznie. Zbiornik położony jest na obszarze o wysokim stopniu urbanizacji i industrializacji, podlega więc zanieczyszczeniom metalami ciężkimi [3, 4].

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań była woda powierzchniowa i przydenna pobierana w strefie przyzaporowej i środkowej zbiornika oraz ze stanowisku położonego na rzece Rudzie – głównym dopływie zbiornika. Próbkę wody pobierano co miesiąc, w okresie od marca do listopada 2000 r. Wodę powierzchniową oraz z warstwy przydennej pobierano za pomocą batymetru „Toń-2” do polietylenowych pojemników o objętości 0,5 dm³. W trakcie pobierania próbek oznaczano zawartość tlenu rozpuszczonego w wodzie z użyciem sondy tlenowej [2] oraz mierzono odczyn wody.

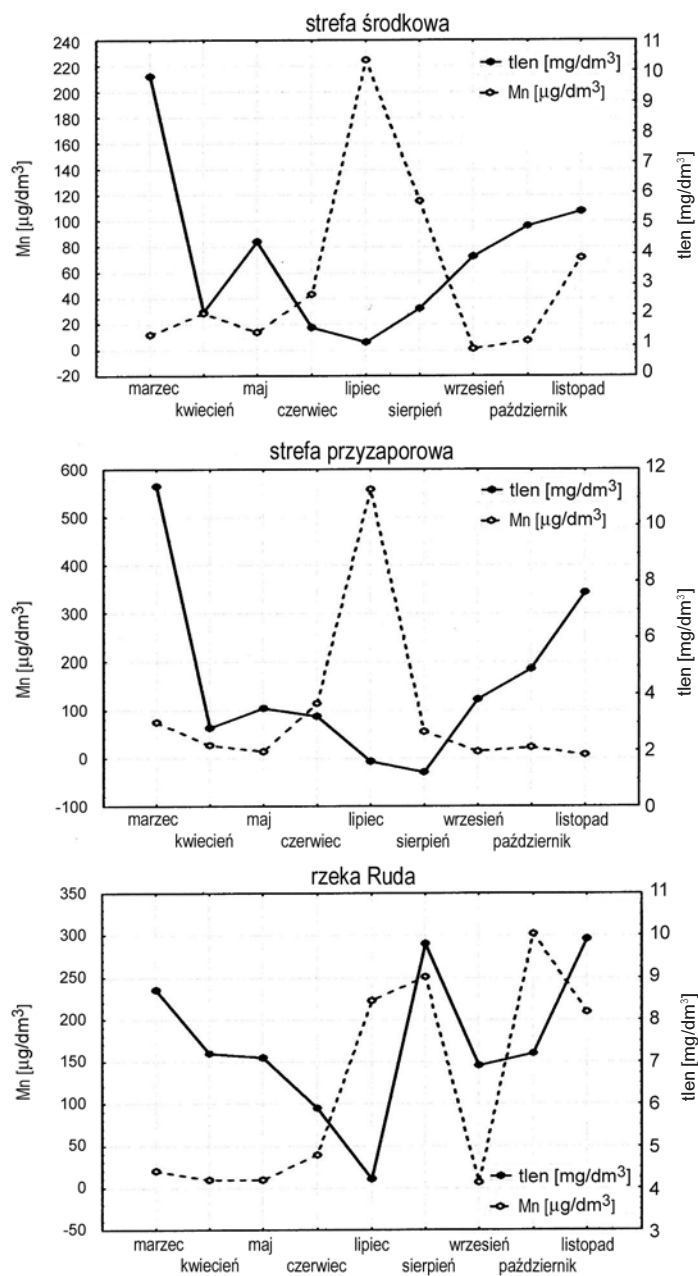
W celu oznaczenia zawartości manganu rozpuszczonego próbki wody sączone przez filtr membranowy 0,45 µm (azotan celulozy) i zakwaszono (do pH poniżej 2) kwasem azotowym spektralnie czystym. Zawartość manganu oznaczano metodą AAS, z wykorzystaniem spektrofotometru SPECTRAA 880 firmy Varian. W zależności od stężenia manganu w wodzie stosowano zarówno metodę płomieniową, jak i bezpłomieniową z zeemanowską korektą tła. Granica oznaczalności wynosiła w przypadku metody płomieniowej 0,003 mg/dm³, a przy metodzie bezpłomieniowej 0,02 µg/dm³. Poprawność metody sprawdzono oznaczając zawartość manganu w certyfikowanym materiale referencyjnym: HPS Certified Reference Material CRM-TMDW „Trace metals in drinking water”. Zawartość certyfikowana manganu wynosiła 40 µg/dm³, zawartość oznaczona 39,5 µg/dm³, odzysk – 98,8%.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość manganu w wodzie powierzchniowej wahała się w okresie od marca do listopada – w strefie przyzaporowej w granicach od 3,5 do 7,2 µg/dm³, a w strefie środkowej od 0,9 do 17,2 µg/dm³ (Tabela I). Znaczne wahania zawartości manganu wystąpiły w wodzie przydennej; od 12,1 do 224 µg/dm³ w strefie środkowej oraz od 14,0 do 558,5 µg/dm³ w strefie przyzaporowej. Wzrost zawartości manganu w wodzie przydennej był związany ze

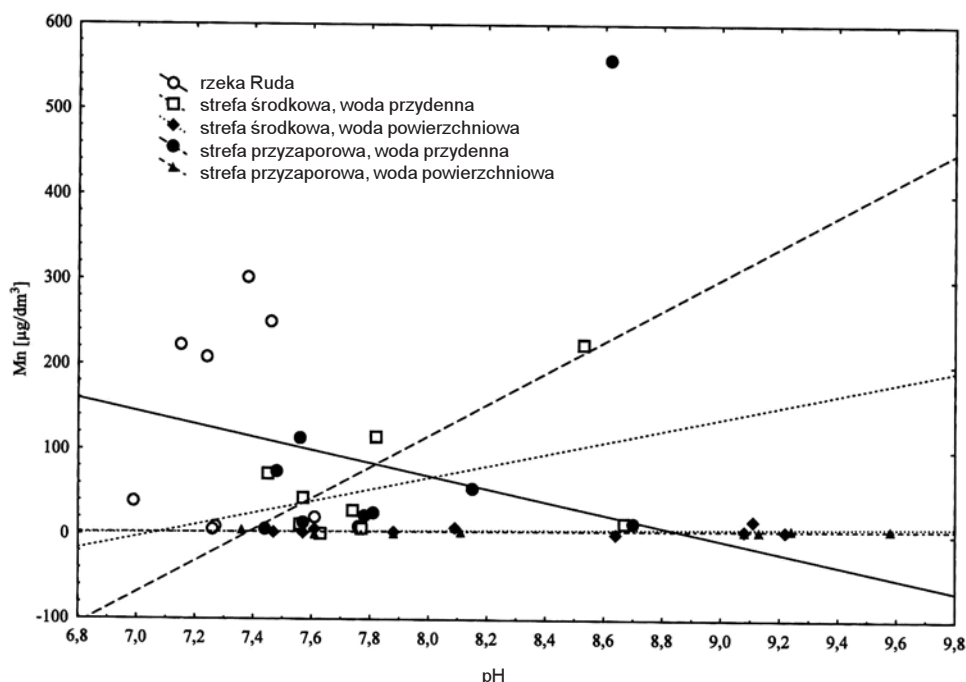
Tabela 1. Zawartość manganu w wodzie Zbiornika Rybnickiego w 2000 roku [µg/dm³]
Manganese concentration in the water of Rybnik reservoir in during the period 2000 year [µg/dm³]

Miesiąc	Strefa środkowa		Strefa przyzaporowa		Rzeka Ruda
	woda powierzchniowa	woda przydenna	woda powierzchniowa	woda przydenna	
Marzec	6,5	12,1	5,9	74,4	20,3
Kwiecień	8,5	28,4	3,5	25,9	9,4
Maj	4,7	13,8	4,9	14,0	9,4
Czerwiec	0,9	43,2	5,1	113,6	39,0
Lipiec	17,2	224,1	7,1	558,5	222,7
Sierpień	5,4	115,0	7,2	54,7	250,1
Wrzesień	2,1	1,1	0,5	14,2	5,9
Październik	3,4	7,2	1,5	22,4	302,0
Listopad	2,5	71,6	5,3	6,5	208,3



Ryc. 1. Przebieg zmian zawartości tlenu i manganu w wodzie przydennej Zbiornika Rybnickiego oraz wodzie rzeki Rudy.

Changes in oxygen and manganese concentrations in the bottom water of Rybnik Reservoir and the water of the Ruda river.



Ryc. 2. Wpływ odczynu na zawartość manganu w wodzie Zbiornika Rybnickiego oraz wodzie rzeki Rudy.

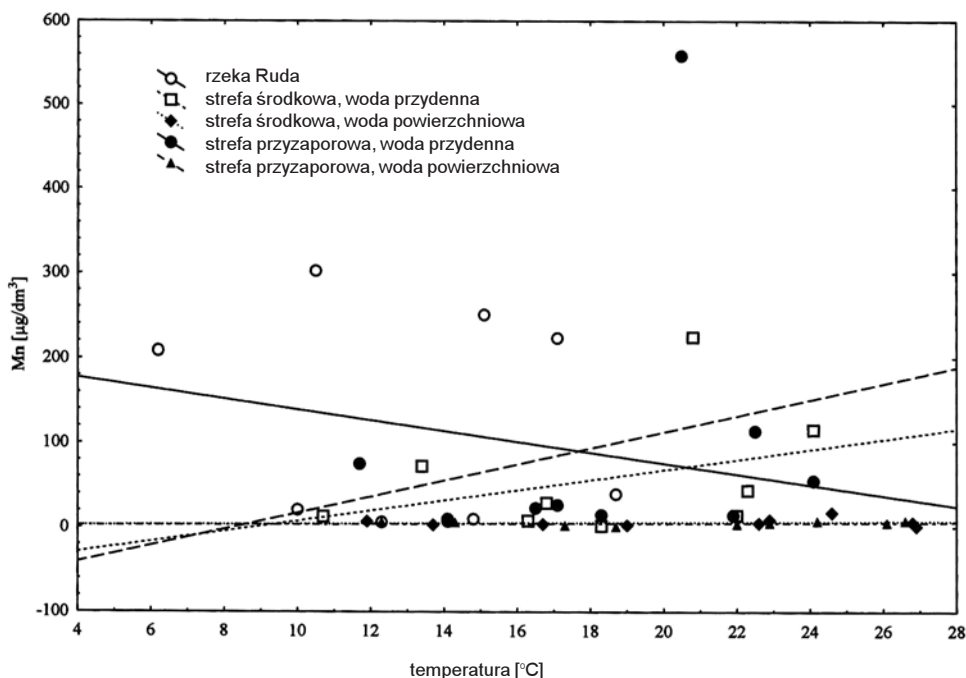
Impact of pH on manganese concentration in the water of Rybnik Reservoir and Ruda river.

spadkiem zawartości tlenu w wodzie przydennej w okresie letniej stagnacji. W warunkach beztlenowych przy dnie, mangan ulega redukcji i przechodzi ponownie do form rozpuszczalnych w wodzie [1]. Jego średnia zawartość w wodzie przydennej zwiększała się kilkukrotnie w porównaniu z warstwą powierzchniową wody. Zawartość rozpuszczonego manganu w wodzie przydennej była najmniejsza jesienią, kiedy natlenienie warstwy przydennej wody w miesiącach jesiennych, wskutek wymieszania, powodowało zwiększenie wytrącania się manganu (Ryc. 1). *Zaw i Chiswell* [6] opisali podobne zjawisko.

Największa zawartość manganu w wodzie rzeki Rudy przypadła na miesiące jesienne (październik i listopad) oraz na miesiące (lipiec i sierpie). Zmiany zawartości manganu w wodzie rzecznej nie wiązały się z wielkością natlenienia i można przypuszczać, że były wynikiem zmiennego dopływu zanieczyszczeń antropogenicznych (Ryc. 1).

Odczyn wody Zbiornika Rybnickiego nie był czynnikiem wpływającym na zawartość manganu w wodzie. Niewielki wzrost zawartości manganu wraz ze wzrostem odczynu wody obserwowano tylko w wodzie przydennej, nie była to jednak zależność istotna statystycznie. W wodzie rzeki Rudy zawartość manganu nieznacznie spadała ze spadkiem odczynu, natomiast w wodzie powierzchniowej brak było jakiegokolwiek zależności (Ryc. 2). Brak zależności między zawartością manganu a odczynem wody występował także w wodach innych zbiorników [6].

Woda zbiornika „Rybnik” była „zanieczyszczona” termicznie, co wpływało niekorzy-



Ryc. 3. Wpływ temperatury na zawartość manganu w wodzie Zbiornika Rybnickiego oraz wodzie rzeki Rudy.

Impact of temperature on manganese concentration in the water of Rybnik Reservoir and Ruda river.

stnie na jej jakość oraz na życie biologiczne. Wzrost temperatury wody wpływał między innymi, na wzrost jej odczynu, jak również na zawartość tlenu, co związane jest ze zmniejszaniem zdolności rozpuszczania tlenu w wyższych temperaturach [1]. Temperatura nie była czynnikiem wpływającym na zawartość manganu w wodzie Zbiornika Rybnickiego (Ryc. 3).

WNIOSKI

1. Zawartość rozpuszczonego manganu w warstwie przydennej wody jest ściśle związana ze stopniem natlenienia tej warstwy. Spadek zawartości tlenu prowadzi do wzrostu zawartości manganu w wodzie.

2. Zmiany odczynu oraz temperatury wody nie wpływały znacząco na zawartość manganu w wodzie Zbiornika Rybnickiego.

D. Wiechula, K. Loska, I. Korus

THE IMPACT OF AEROBIC CONDITIONS AND PH ON MANGANESE CONCENTRATION
IN THE WATER OF RYBNIK RESERVOIR

SUMMARY

The impact of aerobic conditions, pH and temperature of water on manganese concentrations in the water of Rybnik Reservoir was investigated. A considerable influence of oxygen content in the water on manganese concentration was observed. The concentration of manganese dissolved in water significantly increased under aerobic conditions. The changes in pH and temperature of water did not affect manganese concentration.

PIŚMIENNICTWO

1. *Dojlido J.*: Chemia wód powierzchniowych. Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok, 1995.
2. ISO 5814:1990. Water quality – Determination of dissolved oxygen – Electrochemical probe method. 1990.
3. *Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechula D., Kwapuliński J.*: Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water, Air, Soil Pollut.* 1997, 93, 347-365.
4. *Loska K., Pelczar J., Wiechula D., Kwapuliński J.*: Zanieczyszczenie chromem i ołowiem Zbiornika Wodnego Rybnik. *Pollutants in Environment* 1994, 1995, 4-5, 5-11.
5. *Pohl C., Hennings U.*: The effect of redox processes on the partitioning of Cd, Pb, Cu, and Mn between dissolved and particulate phases in the Baltic Sea. *Mar. Chem.* 1999, 65, 41-53.
6. *Zaw M., Chiswell B.*: Iron and manganese dynamics in lake water. *Wat. Res.* 1999, 33, 8, 1900-1910.

ANETA AFELT

ŻELAZO I MANGAN W POROWYCH WODACH STREFY NIENASYCONEJ LESSU

IRON AND MANGANESE IN WATER POROUS AT UNSATURATED ZONES OF LOESS SEDIMENT

Zakład Hydrologii
Wydział Geografii i Studiów Regionalnych
Uniwersytet Warszawski
00-927 Warszawa, Krakowskie Przedmieście 30
Kierownik: prof. dr hab. M. Gutry-Korycka

Przedstawiono wyniki badań zawartości żelaza i manganu w wodach porowych lessu. Zawartości żelaza i manganu w porowej wodzie strefy nienasyconej lessu zależą od warunków obiegu wody w zlewni bezodpływowej oraz od układu morfologicznego utworu. Zmienność zawartości tych metali wykazała związek ze stopniem uwilgotnienia lessu.

WSTĘP

Zawartość żelaza i manganu w wodzie porowej strefy nienasyconej utworów lessowych podlega wahaniom pod wpływem czynników chemicznych i fizycznych. Szczególnie warunki oksydacyjno-redukcyjne wpływają na zachowanie się tych metali [2, 3]. Utwory lessowe młodsze górne Wyżyny Sandomierskiej (Łukawa k. Sandomierza) są obiektem dobrym do badania czasowej i przestrzennej zmienności stężeń żelaza i manganu w roztworach porowych [5].

MATERIAŁY I METODY

Doświadczenie założone na zboczu utworów lessowych Wyżyny Sandomierskiej przeprowadzono w okresie od kwietnia 2002 do listopada 2003.

Wodę porową uzyskiwano *in situ* za pomocą próbników podciśnieniowych kwarcowo-teflonowych firmy Prenart. Ogółem pobrano 60 próbek wód porowych, w odstępach dwutygodniowych. Możliwość uzyskania roztworu porowego jest ściśle uzależniona od siły fizycznego wiązania wody w przestrzeni porowej, natomiast o jej objętości decyduje ciśnienie ssące utworu. Zatem wytwarzane podciśnienie rzędu 2.8 pF (64 kPa) w układzie zamkniętym próbnik – odbiornik roztworu nie zawsze było efektywne. W zależności od pory roku, związanej z zasilaniem infiltracyjnym, oraz od położenia morfologicznego uzyskano zróżnicowaną liczbę próbek roztworów porowych na poszczególnych stanowiskach. Stężenia pierwiastków w roztworach porowych oznaczono metodą ICP MS.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartość żelaza i manganu w roztworze porowym zależy od położenia morfologicznego oraz głębokości pobrania próbki. Koncentracja żelaza w roztworach zmieniała się ponad siedemdziesięciokrotnie. Najniższe stężenie wystąpiło na stanowisku „wymok” ($26,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) w okresie późnego lata 2002r., natomiast najwyższe ($1932,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) osiągnęło stanowisko „dział wodny” (Tab. I). W znacznie większym zakresie zmieniała się zawartość manganu (ponad dwustukrotnie); od $1,8 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (na stanowisku „dział wodny”) do $393,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (stanowisko „wymok”). Stężenie manganu w byłó najwyższa na wiosnę, podczas największego uwilgotnienia strefy aeracji (okres roztopów wiosennych), natomiast zawartość żelaza wykazuje zazwyczaj podwyższone stężenia w końcu okresu wegetacji (późne lato i jesień).

Mangan jest pierwiastkiem bardziej mobilnym w profilu stanowiska „wymok”, zmieniając stężenie na głębokości 1,5m p.p.t. (od $393,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $7,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) przy zwiększeniu stężenia na głębokości 4m p.p.t. (od $678,7 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ do $13,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Charakterystyczny jest tu wzrost amplitudy stężeń manganu wraz z głębokością pobrania od $286,2 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (1,5 m p.p.t.) do $665,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ (4 m p.p.t.). W pozostałych profilach zawartość manganu jest zbliżona (średnio ok. $20 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, amplituda ok. $40 \mu\text{g}/\text{dm}^3$); wykazuje tendencję malejącą stężenia w czasie.

Tabela I. Zmienność stężeń żelaza i manganu w wodzie stery nienasyconej lessu

Variability of the iron and manganese concentrations in water of unsaturated zones of loess sediment

Stanowisko pomiarowe	Głębokość pobrania	Pierwiastek	Żelazo i mangan					pH
			maksymalne	średnie	minimalne	amplituda	wsp. zmienności	
Dział wodny („dział”)	1,5	Fe	1932,3	1570,8	1200,2	732,1	0,47	7
		Mn	55,7	30,5	12,8	42,9	1,41	
	4	Fe	1606,0	1403,4	998,9	607,1	0,43	7,5
		Mn	17,0	9,5	1,8	15,2	1,59	
Zbocze („stok”)*	1,5	Fe	1237,1	803,4	618,1	619,0	0,77	7,5
		Mn	46,4	17,6	6,9	39,5	2,24	
Dno zlewni („wymok”)	1,5	Fe	239,9	122,3	26,2	213,7	1,75	5,5
		Mn	393,2	120,6	7,0	386,2	3,20	
	4	Fe	271,8	196,9	126,1	145,7	0,74	5,5
		Mn	678,7	166,0	13,1	665,7	4,01	

* – nie uzyskano roztworu z głębokości 4 m na stanowisku „stok”

1932,3	maksymalna wartość w zbiorze danych dla analizowanych pierwiastków
26,2	minimalna wartość w zbiorze danych dla analizowanych pierwiastków

Zawartość żelaza w wodach porowych wykazuje tendencję wzrostu jako funkcję głębokości w obrębie stanowiska „dział wodny” (od 1200,2 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ do 1606 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Amplituda stężenia żelaza w roztworach zmniejsza się wraz z głębokością profilu oraz w kierunku od działu wodnego dna zlewni bezodpływowej. Zmienność zawartości żelaza w obiekcie „dział wodny” jest trzykrotnie większa w stosunku do obiektu „wymok” (Tab. I).

Stosunek stężenia żelaza do manganu jest odwrotnie proporcjonalna; wzrostowi koncentracji jednego pierwiastka towarzyszy spadek stężenia drugiego.

Charakter obiegu wody w zlewni bezodpływowej oraz znaczne różnice udziału frakcji ilastej w skale (Tab. II) powodują zróżnicowanie stężeń manganu i żelaza w wodach porowych lessów. Dominującą rolę w strukturze porowej odgrywają mezopory, decydujące o ruchu kapilarnym wody w skale macierzystej (Tab. III). W zlewni bezodpływowej, w zależności od elementów rzeźby, występują odmienne warunki migracji wynikające z obiegu geochemicznego pierwiastków.

Stanowisko „dział” prezentuje pionowy strumień infiltracyjny; zmiany w czasie wilgotności skały są zależne od tempa zasilania atmosferycznego. W efekcie następują lokalne, krótkotrwale zmiany warunków oksydacyjno-redukcyjnych w obrębie mikrostruktur porowych, co sprzyja uruchamianiu żelaza. Ponadto żelazo w środowisku oksydacyjnym, o odczynie obojętnym i zasadowym, może przemieszczać się również w formie koloidalnej [3, 4, 9].

Rozpuszczalność manganu w środowisku o odczynie zasadowym, przeważającym w lessach, jest mała [2]. Obecność w roztworach porowych manganu oraz jego niewielkich koncentracji w próbkach o strukturze nienaruszonej, świadczy o istnieniu warunków do jego uruchamiania. Dynamika stężenia manganu podczas badań terenowych wskazuje na sprzyjają-

Tabela II. Skład mineralny skały lessowej^a
Mineralogical composition of loess sediments^a

Stanowisko			Dział wodny („dział”)		Zbocze („stok”)		Dno zlewni („wymok”)	
Głębokość [m]			1,5	4,0	1,5	4,0	1,5	4,0
Minerały budujące less [%]	Minerały ilaste		12-13,4	15,3-18,8	19- 21,8	18,8-21,3	11,1-12,4	10,2-11,5
	Proporcje ilościowe mineralów ilastych	Beidelit	5,0-6,4	4,1-5,5	0,0-2,2	0,0-1,1	1,2-1,6	0,9-1,4
		Kaolinit	0,3-0,8	2,5-5,4	6,9-7,2	3,6-6,2	0,0-0,2	1,3-1,5
		Illit	4,0-5,5	7,3- 8,7	9,9-14,6	12,6-16,6	7,5-11,2	7,2-9,4
	Getyt		1,3 + S	1,7 + S	2,0 + S	2,8 + S	2,4	1,4
	Węglany		10,2 + D	8,3 + D	8,5 + D	8,1 + D	–	–
	Pozostałe składniki		75,1-76,5	71,8-74,7	67,7-70,5	67,8-70,3	85,2-86,5	87,1-88,4

S – syderyt,

D – dolomit

^a oznaczone metodą derywatograficzną (after the derivatographic method)

Tabela III. Podstawowe parametry przestrzeni porowej
The main parameters of porous space of loess sediment

Stanowisko pomiarowe	Głębokość poboru (m)	Średnia średnica porów (μm)	Porowatość kapilarna (%)
Dział wodny („dział”)	1,5	16	25
	4	14	20
Zbocze („stok”)	1,5	12	35
	4	11	45
Dno zlewni „wymok”)	1,5	8	35
	4	9	30

ce warunki do jego rozpuszczania w okresie wiosennym, związanym z infiltracją wody roztopowej.

Na zboczu zachodzi rozdzielanie zasilania na spływ powierzchniowy oraz infiltrację, co znacząco ogranicza ilość i tempo zmian wody krążącej w przestrzeni porowej. Najkorzystniejsze warunki infiltracyjne występują podczas zasilania roztopowego, natomiast w okresie wegetacyjnym następuje deficyt wilgoci, z czym związana jest trudność uzyskania roztworu porowego z lessu. Silne wiązanie wody przez skalę powoduje wzrost jej mineralizacji i wytrącanie rozpuszczonych substancji [1]. Efekty tego procesu zaznaczają się w przestrzeni porowej profilu obiektu „stok” w postaci amorficznych wytrąceń substancji mineralnej. W konsekwencji, maleje również zawartości żelaza i manganu w uzyskanym materiale badawczym.

Ograniczenie zmian manganu może wynikać również z charakteru chemicznego wód porowych. *Myslińska* [7] klasyfikuje wody lessowe jako chlorkowo-wapniowe lub węglanowo-siarczanowo-wapniowe. Przy występujących tu średnich mineralizacjach roztworów ($<1 \text{ g/dm}^3$), jon MnHCO_3^+ wiąże nawet połowę zawartego w roztworze manganu [3]. Proporcja zawartości manganu w stosunku do żelaza 1:100 jest zachowana w środowisku porowym tego utworu.

Dno zlewni bezodpływowej jest lokalną bazą erozyjną dla spływu powierzchniowego i śródpokrywowego ze zboczy i działu wodnego. W obrębie wysoczniny lessowej, dla której charakterystyczne są niskie współczynniki filtracji od 0,09 do 0,2 m/d [6], może dojść do powstawania okresowych zbiorników wód powierzchniowych. Czas ich trwania zależy od wielkości zasilania oraz powierzchni zlewni bezodpływowej, zazwyczaj wynosi od 4 do 12 tygodni, począwszy od roztopów wiosennych, często wspomaganych letnimi opadami. W tych warunkach skala macierzysta podlega całkowitemu nasyceniu wodą. Następuje wówczas ograniczenie lub całkowite wstrzymanie wymiany gazowej, co powoduje powstawanie warunków redukcyjnych w środowisku porowym. Obniżenie odczynu wody do pH 5,5 stwarza dogodne warunki migracji żelaza i manganu. Związki Fe^{3+} są łatwo rozpuszczalne w wodzie o $\text{pH} \leq 7$ i podlegają przemieszczeniu do innych poziomów, a następnie wytrąceniu w postaci różnych konkrecji, na ogół w połączeniu z manganem.

W środowisku porowym lessu zachodzą procesy migracji żelaza i manganu do roztworów a następnie do głębszych warstw lessu, wskutek intensywnego wymywania ze stropowej partii profilu. Wskazuje na to dziesięciokrotny wzrost stężeń manganu w stosunku do obiektów „działu” i „stoku”. Żelazo zachowuje się odmiennie i jego zawartość w profilu obiektu „wymok” jest dziesięciokrotnie niższa w stosunku do obiektów „dział” oraz „stok”. Kierunek zmian stężenia żelaza w roztworze porowym wykazuje tendencję malejącą w ciągu roku. Zachwianiu podległa również proporcja mangan – żelazo (1:1), wykazująca deficyt żelaza w tych warunkach.

Środowisko redukcyjne sprzyja procesom wietrzenia chemicznego lessów [8]. Efekty wietrzenia można zaobserwować na zdjęciach skały w dużych powiększeniach, np. proces wytrącania krzemionki na ziarnach pylistych. Długookresowe i częste poddawanie skały nasyceniu stwarza dogodne warunki przechodzenia metali do roztworu i oprowadzania ich poza zasięg ich pierwotnego występowania. Prawdopodobnie w profilu „wymok” doszło do długotrwałego ługowania żelaza.

WNIOSKI

Odmierna dynamika zawartości żelaza i manganu w nienasyconym środowisku porowym lessu ma związek z jego właściwościami geochemicznymi oraz charakterem obiegu wody. Wykazano zmienność przestrzenną i sezonową stężenia żelaza i manganu w roztworach porowych. Stwierdzono deficyt żelaza oraz wmywanie manganu w profilu stanowiska „wymok”. Okresowe zawodnienie lessu w dnie zlewni bezodpływowej wpływa na warunki *redox* wody strefy nienasyconej lessu.

A. Afelt

IRON AND MANGANESE IN WATER POROUS AT UNSATURATED ZONES OF LOESS SEDIMENT

SUMMARY

The concentrations of Fe and Mn in water porous of the unsaturated zones of loess varied depending on the locations and the depth of sampling. The seasonal variability was observed: the highest concentration of manganese was at the wet period (spring) whereas iron content increased at the dry period (late summer and autumn).

PIŚMIENNICTWO

1. *Grabowska-Olszewska* . (red.): Metody badań gruntów spoistych, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1990.
2. *Kabata-Pendias A, Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1999.
3. *Macioszyk A.*: Hydrogeochemia, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1987.
4. *Macioszyk A., Dobrzyński D.*: Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2002.
5. *Maruszczak H.* (red.): Podstawowe profile lessów w Polsce II, Wyd. UMCS Lublin 2001.
6. *Mularz S., Rybicki S.*: Geologiczno – inżynierskie uwarunkowania deformacji terenu i szkód budowlanych w staromiejskiej dzielnicy Sandomierza, Przegląd Geologiczny 1999, vol. 47, nr 12

7. *Myslińska E.*: Badanie wód porowych; w: Grabowska-Olszewska B (red.) *Metody badań gruntów spoistych*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1990, 329-339.
8. *Pelerman A.I., Kasimow N.S.*: *Geochemia ładnszafta*, Astrieja, Moskwa 1999.
9. *Polanski A., Smulikowski A.*: *Geochemia*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1969.

MICHAŁ DROBNIK, TERESA LATOUR

ŻELAZO I MANGAN W LECZNICZYCH NATURALNYCH WODACH MINERALNYCH

IRON AND MANGANESE IN THERAPEUTIC NATURAL MINERAL WATERS

Zakład Tworzyw Uzdrawiskowych
Państwowy Zakład Higieny
60 -823 Poznań, ul. Słowackiego
e-mail: mdrobnik@pzh.gov.pl
Kierownik: dr T.Latour

Omówiono znajdujące się na obszarze Polski ujęcia leczniczych wód mineralnych zawierających m.in. żelazo i mangan w znacznych stężeniach, pozwalających na zakwalifikowanie tych wód do tzw. swoistych. Spośród stosowanych w uzdrowiskach zabiegów leczniczych opierających się na tworzywach naturalnych przedstawiono te, które wykorzystują wody lecznicze żelaziste oraz zawierające mangan.

WSTĘP

Większość spośród polskich uzdrowisk statutowych określa się jako zdrojowiska. Oznacza to, że o uznaniu ich za uzdrowisko zdecydowało posiadanie zasobów wód leczniczych, udokumentowanych zgodnie z Prawem Geologicznym i Górniczym oraz uznanych przez Ministra Zdrowia za surowiec leczniczy – przydatny do zabiegów uzdrawiskowych. O właściwościach leczniczych wody decyduje jej skład mineralny i właściwości fizykochemiczne – bardzo zróżnicowane w zależności od warunków hydrogeologicznych [5]. Balneochemiczna klasyfikacja wód leczniczych różnicuje te wody na trzy podstawowe typy:

1) mineralne wody lecznicze – zawierające co najmniej 1000 mg/l rozpuszczonych składników mineralnych, głównie wodorowęglany, chlorki, siarczany sodu, potasu, wapnia i magnezu;

2) słabozmineralizowane lecznicze wody swoiste, nie spełniające kryterium ogólnej mineralizacji (1000 mg/l) lecz zawierające co najmniej jeden ze składników tzw. „swoistych leczniczych” w stężeniu uznanym przez medycynę jako wystarczające dla uzyskania efektu terapeutycznego (Tabela I);

3) mineralne wody lecznicze swoiste, które spełniają wymogi określone zarówno dla pierwszej jak i drugiej grupy wymienionych wód.

Związki żelaza (II) i manganu (II) zalicza się do tzw. swoistych składników wód leczniczych, decydujących o szczególnym oddziaływaniu tych wód podczas kuracji uzdrowisko-

Tabela I. Kryteria podziału i klasyfikacji wód leczniczych
The criteria of a division and classification of therapeutic waters

Ogólna mineralizacja, stężenie makroskładników	Ciśnienie osmotyczne – w porównaniu z solą fizjologiczną	Temperatura wody w źródle	Rodzaj i stężenie składników biochemicznie aktywnych (mg/l)
Wody mineralne – zawierają co najmniej 1000 mg/l rozp. składników, zwłaszcza: chlorki, siarczany, wodorowęglany sodu, wapnia i magnezu Wody słabozmineralizowane – zawierają w/w makroskładniki w stężeniu < 1000 mg/l – działanie lecznicze powoduje obecność określonej ilości pierwiastków lub związków aktywnych biochemicznie	hipoosmotyczne <0,9% izoosmotyczne 0,9% hiperosmotyczne >0,9%	hipotermalne 20-37°C izotermalne ~37°C hipertermalne >37°C	woda: arsenowa $\geq 1,3 \text{ HAso}_4^{2-}$ fluorkowa $\geq 1,0 \text{ F}^-$ bromkowa $\geq 5,0 \text{ Br}^-$ jodkowa $\geq 1,0 \text{ J}^-$ siarczkowa $\geq 1,0 \text{ S}^{2-}, \text{HS}^-$ borowa $\geq \text{HB0}_2$ krzemowa $\geq 100 \text{ H}_2\text{SiO}_3$ żelazista $\geq 10 \text{ Fe}^{2+/3+}$ szczawa ≥ 1000 wolnego CO_2 radoczynna $\geq 2,0 \text{ nCi}$

wej lub współuczestniczących w działaniu kompleksowym danej wody. Wg kryteriów balneochemicznych, do leczniczych swoistych wód żelazistych zalicza się wody zawierające co najmniej 10 mg Fe(II)/(III)/l [7].

Występowanie żelaza i manganu w polskich wodach leczniczych

Związki żelaza (II) i manganu (II) występują powszechnie we wszystkich typach wód leczniczych w bardzo różnych stężeniach, zależnych od lokalnych warunków geologicznych.

W charakterystyce mineralnej wody swoistej uwzględniono rozpuszczone składniki mineralne występujące w wodach, których udział ilościowy w przeliczeniu na miligramorównoważnik (mwale) w litrze przekracza 20 procent oraz tzw. składniki swoiste (specyficzne) lecznicze, do których zalicza się: żelazo, mangan, fluorki, jodki, bromki, arsen, krzemionkę, bor, dwutlenek węgla, radon [18]. We wszystkich zdrojowiskach polskich udokumentowanych jest 148 źródeł wód leczniczych, umiejscowionych w 43 uzdrowiskach statutowych (19-tu nizinnych, 17-tu podgórskich, 7-u górskich) [8].

44 źródła dostarczają wodę o zawartości żelaza > 10 mg/l. Tylko w nielicznych przypadkach wyłącznie zawartość żelaza w stężeniu > 10 mg/l decyduje o uznaniu wody za leczniczą. W Polsce takie wody czerpie się ze źródeł w Nałęczowie.

Najczęściej żelazo i mangan w znacznych stężeniach są składnikami towarzyszącymi w wodach typu szczaw wodorowęglanowo-wapniowo-magnezowych (Krynica, Duszniki, Muszyna, Żegiestów), niekiedy radoczynnych (Długopole) oraz fluorkowych (Świeradów,

Czerniawa), szczaw wodorowęglanowo- chlorkowo-sodowych zawierających bromki, jodki, kwas metaborowy (Wysowa, Iwonicz) oraz chlorkowo-sodowych (Ciechocinek) bromkowych, jodkowych (Kamień Pomorski, Świnoujście, Busko).

Największe ilości żelaza występują w źródłach: „Tadeusz” – 71,3 mg/l i „Zuber III” – 54,6 mg/l oraz „Odwiert 10” – 40,0 mg/l (Krynica), „Karol” – 54,3 mg/l (Busko-Solec), „Maria” – 45,2 mg/l (Czerniawa), „Nr. 18” – 91,86 mg/l (Kudowa), „Piotr” – 67,5 mg/l (Muszyna) czy też „Słone” – 97,1 mg/l (Wysowa).

Wody ze znaczącą ilością żelaza występują w dużej liczbie np. w Krynicy. W uzdrowisku tym oprócz wyżej wymienionych 3 źródeł istnieje jeszcze 19 udokumentowanych źródeł wykorzystywanych w balneoterapii, z czego 11 zawiera żelazo w granicach od 4,7 do 8,9 (średnio 5,3 mg/l) a pozostałe 8 ujęć od 16,4 do 44,6 (średnio 29,2 mg/l). W 62 źródłach wód leczniczych stężenie Fe (II) mieści się w granicach 1-10 mg/l. Stężenia Fe(II) w zakresie 0,04-0,15 mg/l stwierdza się w słabozmineralizowanych (0,05-0,09%) wodach termalnych, fluorkowych w Cieplicach oraz w 0,02%, termalnych, fluorkowych i radocząnych wodach Łąka Zdroju, a także w granicach 0,08-0,46 mg/l w wodach o mineralizacji ok. 0,005-0,009% radocząnych Świeradowa i Czerniawy. Natomiast w 0,03-0,09% szczawach radocząnych tych uzdrowisk poziom żelaza II-wartościowego waha się w granicach 2,2-19,0 mg/l.

Zawartość manganu w eksploatowanych wodach leczniczych mieści się w granicach od 0,05 mg/l (w 50% wód) do 1,35 mg/l. W wodach ze źródeł w Dusznikach Mn(II) występuje w stężeniu (0,88-1,10) mg/l, Muszyny (0,16-0,82) mg/l, Kudowy (0,33-0,99) mg/l, Polanicy (0,16-0,99) mg/l, Długopola (0,55-0,70) mg/l, Czerniawy (0,16-0,44) mg/l. Mangan w stężeniu 1,35 mg/l zawierają wody ze źródeł: „Zdrój Główny” w Krynicy, „B-4” i „D-7” w Jastrzębiu Zdroju. W ilościach śladowych oznaczano mangan w wodach Łąka Zdroju, Świeradowa.

W większości omawianych wód leczniczych stężenie manganu jest wielokrotnie niższe niż żelaza; stosunek Mn/Fe wynosi od 1/35 do 1/66 (zależnie od typu wody) co jest znaną w hydrologii zależnością [9]. Wyjątkowo wyższe jest stężenie manganu niż żelaza w słabozmineralizowanych wodach: z Cieplic (źródło „Sobieski” – 0,22 mg Mn(II)/l przy 0,12 mg Fe(II)/l) oraz wodzie ze „Zdroju Głównego” w Swoszowicach (0,40/0,01).

Właściwości lecznicze wód zawierających żelazo i mangan i ich stosowanie

Sposób wykorzystania wód leczniczych w uzdrowiskach jest uzależniony od ich składu chemicznego a więc i właściwości leczniczych, które są podstawą określenia wskazań do leczenia i zastosowania wody czyli rodzaju zabiegu.

Właściwości lecznicze wód związane są z obecnością i stężeniem soli zdysocjowanych na jon. W tej postaci i głównie na niskim stopniu utlenienia składniki mineralne są lepiej przyswajalne, intensywniej przenikają przez skórę i błony śluzowe [7]. Żelazo występuje w wodzie naturalnej leczniczej w złożu w postaci Fe(II). Tylko w tej postaci jest katalizatorem w procesie syntezy hemoglobiny. Stąd wody żelaziste zwłaszcza szczawy żelaziste wykorzystywane są do kuracji pitnych [10, 16] w leczeniu niedokrwistości wywołanej niedoborem tego pierwiastka (niedokrwistość w przebiegu schorzeń przewodu pokarmowego, w następstwie przewlekłych krwawień, niedokrwistość istotna niedobarwliwa, blednica, niedokrwistość ciężarnych i dzieci) [1, 7] oraz u rekonwalescentów [14]. Doustne stosowanie tych wód wpływa korzystnie na przemianę materii i przemianę azotową. Obecności

jonów Fe (II) w wodzie przypisuje się też duży wpływ na właściwości katalityczne danej wody [2]. Związki żelaza (III) (jednak tylko w postaci zjonizowanej) wywierają korzystny wpływ przy zaburzeniach jelitowych, działając ściągająco, wiążąc H₂S w jelicie [7, 15, 17].

Wchłanianie jak i metaboliczna funkcja żelaza połączona jest z oddziaływaniem innych pierwiastków. Synergistycznie oddziałują mangan, kobalt, miedź [7] a antagonistyczne działanie wykazują kadm i ołów - stąd też żelaziste wody lecznicze stosowane są jako środek wspomagający w leczeniu chorób związanych z zatruciem organizmu tymi pierwiastkami [3, 12, 19].

Wody zawierające żelazo i mangan stosowane są także do innych zabiegów balneologicznych – inhalacji indywidualnych lub zbiorowych, kąpieli, płukań przyzębia i jamy ustnej, irygacji ginekologicznych [1, 6], gdzie znaczenie farmakologiczne oprócz obecnych podstawowych składników mineralnych mają również związki Fe (III) ale tylko rozpuszczalne, wykazujące m.in. działanie ściągające również na skórę. Inne postacie tych metali obecnych w wodzie przeznaczonej np. do kąpieli czy inhalacji nie odgrywają istotnej roli. Stanowią raczej balast pogarszający jakość zabiegu z uwagi na wytrącanie się tych pierwiastków i powstawanie zawiesiny osadów oraz brak oddziaływania przez skórę.

Mangan jest katalizatorem witamin, reguluje metabolizm cukrów, tłuszczów i białek. Niedobór powoduje nieprawidłową mineralizację kości, zaburzenia wzroku, zaburzenia neurologiczne, zaburzenia rozwoju komórek i procesów krwiotwórczych, powoduje charłactwo [7, 9]. Nadmiar manganu obniża poziom hemoglobiny, uszkadza organy mięszkowe (wątroba, nerki), zakłóca metabolizm żelaza.

Polskie uzdrowiska obejmują szeroki profil leczniczy oraz różne typy chemiczne stosowanych w nich wód żelazistych [13]. W 14 uzdrowiskach do kuracji pitnych wykorzystywane są przede wszystkim szczawy wodorowęglanowo-wapniowe lub -magnezowe, żelaziste. Obecność dwutlenku węgla i wodorowęglanów zwiększa przyswajalność żelaza zawartego w tych wodach. Chorzy otrzymują wodę leczniczą na indywidualne zlecenia lekarskie prosto ze źródła w tzw. pijalniach wód mineralnych [11], które powinny być usytuowane blisko naturalnych ujęć, tak aby eksploatowana woda ze złoża nie traciła swoich właściwości fizyko-chemicznych.

Butelkowane wody lecznicze zawierające znaczące ilości żelaza i manganu

W niektórych pijalniach oprócz wód występujących na miejscu wykorzystywane są butelkowane lecznicze wody z innych rozlewni. W ten sposób promuje się te wody, zwiększa się atrakcyjność uzdrowiska i poszerza zakres zastosowania kuracji pitnych.

Woda w opakowaniu jednostkowym (butelka, opakowanie typu „bag in box”) musi zachować w maksymalnym stopniu wszystkie właściwości charakterystyczne dla danej wody w złożu.

Niedopuszczalne jest więc odgazowanie, odżelazianie. W opisie wody zaznacza się, że ewentualnie wytrącający się osad jest pochodzenia naturalnego. Aktualnie tylko w czterech uzdrowiskach rozlewa się do opakowań jednostkowych wody lecznicze przeznaczone do kuracji pitnych w:

Krynicy – „Ślotwinka” „Jan” i „Zuber”;

Wysowej – „Henryk”;

Polanicy Zdroju – „Wielka Pieniawa”;

Szczawnie Zdroju – „Dąbrówka”.

WNIOSKI

1. Wody zawierające w znacznych stężeniach żelazo i mangan występują najczęściej w uzdrowiskach karpackich i sudeckich. Są to przede wszystkim szczawy (wody naturalnie nasycone dwutlenkiem węgla).
2. Mineralne wody lecznicze swoiste – żelaziste ($> 10 \text{ mg Fe(II)/l}$) to głównie:
 - szczawy wodorowęglanowe (wapniowe, magnezowe, sodowe) oraz słabozmineralizowane wody żelaziste, wykorzystywane do kuracji pitnych,
 - wody chlorkowo-sodowe (w tym solanki) używane przede wszystkim do kąpieli leczniczej i inhalacji, niekiedy również do kuracji pitnych.
3. Wody lecznicze zawierające żelazo i mangan, zwłaszcza niektóre szczawy, udostępniane są w opakowaniach jednostkowych do kuracji pitnych poza uzdrowiskiem w celu kontynuowania leczenia w miejscu zamieszkania chorego.

M. Drobnik, T. Latour

IRON AND MANGANESE IN THERAPEUTIC NATURAL MINERAL WATERS

SUMMARY

Therapeutic natural mineral water containing iron, manganese and typical iron waters (in concentration more than 10 mg Fe(II)/l) low mineralized, are present in 148 sources placed in Polish Spas, mainly on the Karpaty and Sudety mountain region. The water characterized by a relevant content of Fe and Mn are widely applied for therapeutic bath, inhalations and drinking courses. Out of 23 Spas that lead drinking water treatment in 14 Spas typical iron water, particularly different kinds of acidulous hydrocarbonate water are used to therapeutic purpose. The last one is exploited among others in a treatment of circulation, digestive breathing, urine systems, depends on a type of a Spa and a kind of applied water.

PIŚMIENNICTWO

1. *Amelung W., Hildebrandt G.*: Balneologie und Medizinische Klimatologie, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York-Toronto 1985.
2. *Baudisch O.*: Die biologische Wirkung der Spurenelemente. Zeitschr.phys. Therapie.1948, 27, 1-13.
3. *Brzozowska A.*: Pierwiastki szkodliwe a żelazo, cynk i miedź: interakcje w organizmie ludzi i zwierząt. Cz. III. Kadm. Roczn. PZH. 1991, XLII, 2, 269-276.
4. *Dowgiallo J., Karski A., Potocki I.*: Geologia surowców balneologicznych. Wydawnictwo Geologiczne, Wyd. I, W-wa, 1969.
5. *Eichler-Satke I.*: Potentialschädliche spurenstoffe in Mineralwassern.Mat.Symp. Austriackiego Tow. Balneologii, Ilmitz 5.05.1976, s.4-16.
6. *Fresenius R.E.*: Die Richtlinie für die Überwachung von Heilwasserbetrieben und Heilquellen Auswirkungen und Erfahrungen, Heilbad u.Kurort 1988, 40, 48-52.
7. *Jankowiak J.*: Balneologia kliniczna. PZWŁ, wyd. II, W-wa 1971.
8. *Jarocka i inni.* Analizy fizyczno-chemiczne wód leczniczych. Probl. Uzdr. 1976, 9/12, 30-428.
9. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN Warszawa 1993.
10. *Kochański J.W.*: Podstawy stosowania kuracji pitnej. Baln.Pol., 1999, XLI, 1-2, 110-117.
11. *Kucharski M.*: Pijalnie wód mineralnych i leczniczych. Krajowa Izba Gospodarcza, „Źródło”, 2003, 2(8), 52-56.

12. *Morawiec M.*: Pierwiastki szkodliwe a żelazo, cynk, miedź: interakcje w organizmie zwierząt i ludzi. Cz. II. Ołów. Roczn PZH, 1991, XLII, 2, 121-126.
13. *Ponikowska I., Walczak-Sielicka J., Latour T., Laukajtys T.*: Medycyna uzdrowiskowa w zarysie. „WATEXTS”, Warszawa 1995.
14. *Ponikowska I.*: Lecznictwo Uzdrowiskowe. Poradnik dla chorych. Oficyna Wydawnicza Branta, Bydgoszcz 1996.
15. *Reinhold J.G.*: Trace elements – a selective survey. Clinical Chemistry, 1975, 21
16. *Straburzyński G.*: Fizjoterapia. PZWL, W-wa 1988.
17. *Straburzyński G., Straburzyńska-Lupa A.*: Wodolecznictwo i leczenie uzdrowiskowe w chorobach układu oddechowego. Balnol. Pol. 1990/91, 32/33, 13-19.
18. *Szmytówna M.*: Balneochemia. Chemia wód mineralnych i peloidów w Polsce. PZWL, Warszawa 1970.
19. *Szuliński S., Szulińska G.*: Badania toksyczności przewlekłej mieszaniny ołowiu, kadmu i żelaza podawanych białym szczurom w wodzie do picia. Roczn. PZH, 1994, XLV, 3, 225-230.

DOROTA KALEMBASA¹, ELŻBIETA MALINOWSKA¹, DAWID JAREMKO¹,
STANISŁAW JEŻOWSKI²

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA I MANGANU W BIOMASIE *MISCANTHUSA*

THE CONTENT OF IRON AND MANGANESE IN THE BIOMASS OF *MISCANTHUS*

¹ Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej
Akademia Podlaska
08-110 Siedlce, ul. Prusa 14
Kierownik: prof. zw. dr hab. S. Kalebasa

² Instytut Genetyki Roślin
Polska Akademia Nauk w Poznaniu
Kierownik: prof. dr hab. W. Świącicki

Badaniami objęto pięć klonów, 2 genotypy diploidalne (2x) oraz 3 genotypy triploidalne (3x) trawy z rodzaju Miscanthus. Próbkę roślinną do analiz pobrano w I dekadzie czerwca, lipca, sierpnia, września i października. W uzyskanym materiale roślinnym oznaczono całkowitą zawartość żelaza i manganu. Stężenie żelaza zmniejszało się, a zawartość manganu zwiększała się w miarę wzrostu badanej trawy.

WSTĘP

Mangan i żelazo to pierwiastki chemiczne występujące w roślinach w znikomych ilościach, jednak niezbędnych do prawidłowego ich wzrostu i rozwoju. Odgrywają one ważną rolę w procesach metabolicznych [8] i zaliczane są do najważniejszych mikroelementów dla roślin [2]. Na przyswajalność tych pierwiastków przez rośliny wpływa wiele czynników, a przede wszystkim odczyn gleby. Wraz ze zwiększeniem zakwaszenia gleby stwierdza się zwiększenie przyswajalności żelaza i manganu [5]. Doniesienia naukowe odnośnie zawartości badanych pierwiastków dotyczą głównie roślin powszechnie uprawianych w Polsce. W krajach europejskich wzrasta zainteresowanie roślinami energetycznymi, do których z powodzeniem można zaliczyć trawy z rodzaju *Miscanthus*. Badania tych roślin są coraz szersze, gdyż uprawiane na biomasę do celów energetycznych stanowią plon alternatywny, mają małe wymagania, mogą być uprawiane ekstensywnie, przez co ograniczają skażenie wód gruntowych, poprawiają mikroklimat, ograniczają procesy stepowienia itp.

Brak danych na temat składu chemicznego *Miscanthusa* i pobierania składników pokarmowych w różnych fazach jego rozwoju, w warunkach glebowo – klimatycznych naszego kraju, było powodem do podjęcia niniejszych badań. Celem pracy było prześledzenie pobierania oraz gromadzenia żelaza i manganu w kilku klonach trawy z rodzaju *Miscanthus*, w różnych fazach rozwojowych.

MATERIAŁ I METODY

Doświadczenie przeprowadzono w warunkach polowych na glebie o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego o wartości $\text{pHH}_2\text{O}=7,37$ i $\text{pHKCl}=6,73$; zawartości węgla w związkach organicznych 37,4 g/kg, całkowitej zawartości makroelementów: P – 1,0; K – 1,15; Ca – 10,7; Mg – 1,20; S – 0,49 g/kg gleby oraz całkowitej zawartości żelaza 7606 mg/kg i manganu 171 mg/kg gleby.

Węgiel oznaczono metodą oksydacyjno-miareczkową [4], a całkowitą zawartość makro- i mikroelementów (Fe i Mn) metodą ICP-AES po mineralizacji próbki gleby „na sucho”. Zawartość przyswajalnych form P, K i Mg w glebie oznaczona wg metody Egnera-Riehma wynosiła: P – 120 mg/kg, K – 151 mg/kg, i Mg – 63,0 mg/kg.

Jesienią 2000 roku założono w trzech powtórzeniach poletka (obiekty) o powierzchni 1,5 m², na których wysadzono sadzonki *Miscanthusa*, powstałe z rozmnożenia kłaczowego (rozłogowego). Każdego roku stosowano nawożenie mineralne w ilości: N – 60 kg/ha, P – 50 kg/ha, K – 100 kg/ha przed ruszeniem wegetacji (w postaci saletry amonowej, superfosfatu potrójnego, siarczanu potasowego). Do badań wykorzystano 5 genotypów traw z rodzaju *Miscanthus* tj. 2 genotypy diploidalne (2x) reprezentujące gatunek *Miscanthus sinensis*, w tym jedna z grupy traw *Hybriden* – klon nr 1 oraz jedna niemiecka forma o nazwie Goliath – klon nr 19. Pozostałe 3 genotypy należały do triploidalnego (3x) mieszańca *Miscanthus sinensis* x *giganteus* i różniły się pochodzeniem: klon nr 53 z Niemiec; klon nr 63 pochodził z Danii a klon POL z Polski. Próbkę do badań pobierano w I dekadzie czerwca, lipca, sierpnia, września i października 2002 roku.

Z uzyskanego materiału roślinnego (łodygi i liście) pobrano średnie reprezentatywne próbki. Z materiału roślinnego, zmielonego do średnicy cząstek 0,25 mm, odważano 1 g do tygla porcelanowego (w trzech powtórzeniach) i mineralizowano „na sucho” w piecu muflowym w temperaturze 450°C, w ciągu około 15 godzin. Następnie do tygla dodawano 10 ml rozcieńczonego HCl (1:1) i odparowano na łaźni piaskowej w celu rozłożenia węglanów i wydzielenia krzemionki. Zawartość tygla, po dodaniu 5 ml 10% HCl, przeniesiono przez twardy sączek do kolby miarowej o pojemności 100 ml i uzupełniono do kreski wodą destylowaną. W tak uzyskanym roztworze podstawowym oznaczono całkowitą zawartość żelaza i manganu na spektrometrze emisyjnym z indukcyjnie wzbudzoną plazmą ICP-AES, Optima 3200 RL, firmy Perkin-Elmer.

Parametry pracy aparatu ICP-AES Optima 3200 RL: moc RF 1300 W, argon chłodzący 15 L/min, argon nebulizujący 0,8 L/min, prędkość podawania próbki 1,50 ml/min, czas integracji min/max 2/10s, powtórzenia 2. W celu wyeliminowania interferencji spektralnych zastosowano technikę punktów korygujących tło oraz wybrano po dwie analityczne długości fali dla danego pierwiastka: Fe 238,204 nm i 259,939 nm, Mn 257,610 nm i 259,372 nm. Na tej podstawie nie stwierdzono znacznych koincydencji z liniami innych pierwiastków obecnych w analizowanych próbkach. Różnice wynikające z odmiennych właściwości fizycznych roztworów badanych i wzorcowych skompensowano poprzez zastosowanie metody wzorca wewnętrznego (Y 371,029 nm).

Otrzymane wyniki badań opracowano statystycznie, przedstawiając współzależność pomiędzy badanymi cechami w formie współczynników korelacji.

WYNIKI

W przeprowadzonym doświadczeniu polowym największą wysokość roślin *Miscanthusa* (średnio 195 cm) stwierdzono w październiku, w ostatnim terminie zbioru (Tabela I). Wysokość roślin w tym okresie wynosiła od 170 cm – dla klonu 1 do 210 cm – dla klonu 19 (obydwa klony diploidalne); w klonach triploidalnych zróżnicowanie wysokości roślin było niewielkie i kształtowało się od 195 cm – dla klonu 63 do 200 cm – dla klonu 53 i POL. Największe przyrosty wysokości uprawianych roślin, średnio 24 cm, zanotowano w lipcu

Tabela I. Wysokość roślin różnych klonów *Miscanthusa* (cm) w badanych terminach
The high of plant (cm) in particular terms

Termin badań	Klon										Średnia	
	1		19		53		63		POL			
	wysokość roślin (cm)											
czerwiec	120	30*	150	20*	140	28*	150	22*	160	20*	144	24*
lipiec	150	10	170	10	168	22	172	18	180	15	168	15
sierpień	160	0	180	30	190	0	190	0	195	0	183	6
wrzesień	160	10	210	0	190	10	190	5	195	5	189	6
październik	170		210		200		195		200		195	
Średnia	152	10	184	12,5	177	15	179	11,3	186	10	176	12,8

* – przyrost wysokości

(w stosunku do czerwca) i wahały się one od 20 do 30 cm. Przyrosty te na ogół zmniejszały się w następnych terminach badań. We wrześniu stwierdzono przyrost (30 cm) tylko roślin klonu 19, a w październiku pozostałych klonów (od 5 do 10 cm). Średnio dla badanych klonów *Miscanthusa* przyrost roślin w sierpniu wynosił 15 cm, a we wrześniu i październiku po 6 cm.

Zależność między terminami pobierania próbek roślin, a zawartością w nich żelaza wynosiła $r=-0,77$, oraz zawartością manganu $r=+0,815$. Całkowita zawartość żelaza zmniejszała się w miarę wzrostu badanej trawy. W I dekadzie czerwca wynosiła 175 mg/kg s.m., a w I dekadzie października 121 mg/kg s.m. Zawartość manganu zwiększała się od czerwca do października i wynosiła odpowiednio 9,05 i 11,42 mg/kg s.m. Zależność między zawartością tych pierwiastków w postaci współczynnika korelacji wynosiła $r=-0,69$. Spośród ana-

Tabela II. Zawartość żelaza (mg/kg s.m.) roślin różnych klonów *Miscanthusa* w badanych terminach
The content (mg/kg of D.M.) of iron in the *Miscanthus* biomass in terms of Analysis

Klon	Miesiąc					Średnia
	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień	październik	
1	200	198	171	177	118	173
19	186	131	95,6	116	165	139
53	142	162	169	214	112	160
63	134	162	73,8	107	104	116
POL	213	153	85,9	136	104	138
Średnia	175	161	119	150	121	145

Tabela III. Zawartość manganu (mg/kg s.m.) roślin różnych klonów *Miscanthusa* w badanych terminachThe content mg/kg of D.M. (means values) of manganese in the *Miscanthus* biomass samples in terms of analysis

Klon	Miesiąc					Średnia
	czerwiec	lipiec	sierpień	wrzesień	październik	
1	10,11	14,06	17,84	15,78	16,28	14,81
19	7,68	9,11	10,60	9,31	9,19	9,18
53	5,91	4,28	5,59	8,79	7,83	6,48
63	12,03	6,28	7,36	5,57	14,27	9,10
POL	9,54	6,43	6,16	8,73	9,52	8,08
Średnia	9,05	8,03	9,51	9,64	11,42	9,52

lizowanych klonów *Miscanthusa* (średnio dla całego okresu wegetacji) największą zawartość żelaza (173 mg/kg s.m.) stwierdzono w biomase diploidalnego klonu nr 1, a najmniejszą (116 mg/kg s.m.) w biomase klonu triploidalnego nr 63. Zawartość manganu, podobnie jak żelaza była największa (14,81 mg/kg s.m.) dla klonu nr 1, a najmniejsza (6,48 mg/kg s.m.) dla klonu triploidalnego nr 53.

DYSKUSJA

Otrzymane wyniki dotyczące wzrostu roślin wybranych klonów *Miscanthusa* w rejonie południowego Podlasia, potwierdzają badania Jeżowskiego [1999]. Wszystkie analizowane klony trawy (trzciny) z rodzaju *Miscanthus* najintensywniej pobierały żelazo w czerwcu, gdy procesy wzrostowe przebiegały bardzo intensywnie. Wiadomo bowiem, że żelazo jest bezpośrednio odpowiedzialne za produkcję energii koniecznej do oddychania. Jego brak wpływa na ograniczenie ilości energii dostępnej dla aktywności syntetycznej i wzrostu [1]. Zawartość żelaza zmniejszała się wraz z rozwojem *Miscanthusa*, podobnie jak u innych roślin np. grochu [7], zbóż jarych oraz zbóż ozimych [9]. Zawartość manganu zwiększała się w miarę wzrostu badanych klonów *Miscanthusa*. Parker i in. [6] podają, że rośliny do prawidłowego funkcjonowania potrzebują od 20 mg/kg do 40 mg/kg Mn s.m. W badaniach uzyskano znacznie niższe zawartości manganu (najwyższa 14,8 mg/kg s.m.), co można tłumaczyć stosunkowo wysokim pH gleby.

WNIOSKI

1. Większym wzrostem traw z rodzaju *Miscanthus* cechowały się genotypy triploidalne i diploidalny klon nr 19, a znacznie mniejszym diploidalny klon nr 1.
2. Zawartość żelaza w badanych klonach *Miscanthusa* była zróżnicowana i zmniejszała się na ogół wraz ze wzrostem roślin.
3. Zawartość manganu w uprawianych roślinach *Miscanthusa* była zróżnicowana między badanymi klonami i zwiększała się nieco wraz ze wzrostem tych traw.

D. Kalembsa, E. Malinowska, D. Jaremko, S. Jezowski

THE CONTENT OF IRON AND MANGANESE IN THE BIOMASS OF *MISCANTHUS*

SUMMARY

In field experiment located in the soil – climatic conditions of south Podlasie, the growth and the content of iron and manganese in biomass of *Miscanthus* was investigated. The following 5 clones of *Miscanthus* were investigated: two were diploids (nr 1 and 19) and three triploids (nr 53 from Germany, nr 63 from Holland and POL from Poland) which were cultivated on the plots at area 1,5 m² in three replicates. The representative samples of plant materials (leaves and stems) for investigation were taken in the I decade of the following months : June, July, August, September and October in 2002 year this is in the second year of cultivation. The total content of iron and manganese in plant materials of *Miscanthus* samples of investigated objects were determined by ICP-AES method. It is stated the quicker tempo of plant growth had the triploids clones and nr 19 diploid clone but significantly slower diploid clone nr 1. The content of iron and manganese in investigated clones of *Miscanthus* were differentiated: the content of iron generally decreasing but manganese increasing simultaneously with the growth of cultivated plants.

PIŚMIENNICTWO

1. Bergmann W.: Nutritional disorders of plants – development, visual and analytical diagnosis. Gustav Fischer Verlag, Jena, 1992, ss. 762.
2. Czuba R.: Celowość i możliwość uzupełniania niedoborów mikroelementów u roślin. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1996, 434, 55-64.
3. Jezowski S.: Miskant chiński (*Miscanthus sinensi sThunb*) Andersson – źródło odnawialnych i ekologicznych surowców dla Polski. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1999, 468, 159-166.
4. Kalembsa S., Kalembsa D.: A quick method for the determination of C/N ratio in mineral soils. Polish J. Soil Sci., 1992, 25(1), 41-46.
5. Lityński T., Jurkowska H.: Żyzność gleby i odżywianie się roślin. W-wa, PWN, 1982, 283-300.
6. Parker H.B., Harris H.B., Harris H.D., Perkins H.F.: Manganese toxicity of soybeans as related to soil and fertility treatments. Agron. J., 1969, 61, 515-518.
7. Podleśna A., Wojcieszka U.: Dynamika pobierania mikroskładników przez groch w zależności od żywienia azotem. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1996, 434, 13-17.
8. Ruszkowska M., Wojcieszka-Wyskupałtys U.: Mikroelementy – fizjologiczne i ekologiczne aspekty ich niedoborów i nadmiarów. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1996, 434, 1-11.
9. Wojcieszka U., Giza A., Wolska E.: Wzrost, rozwój, akumulacja suchej masy i pobierania składników pokarmowych przez pszenżyto jare MAH-183 i pszenicę jarą Kadett. Cz. II. Zmiany zawartości Fe, Mn, Zn i Cu w czasie rozwoju roślin. Pam. Puł., 1989, 94, 77-97.

ANDRZEJ PAUKSZTO, ZOFIA PAUKSZTO, JERZY KWAPULIŃSKI, JOLANTA KOWOL,
ANNA FORCZYŃSKA, ROBERT ROCHEL, EWA GOSZYK, KATARZYNA KARPIŃSKA,
RENATA JEZIORSKA

OPAD ŻELAZA I MANGANU W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM TATRZAŃSKIEGO PARKU NARODOWEGO

DEPOSITION OF IRON AND MANGANESE IN THE ENVIRONMENT OF TATRA NATIONAL PARK

Katedra i Zakład Toksykologii
Śląska Akademia Medyczna
41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4
Kierownik: prof. dr hab. J. Kwapuliński

Czynniki antropogeniczne wpływające na zmiany zawartości metali (nadmiar lub niedobór) na obszarach parków przyrodniczych mogą oddziaływać na wzrost i rozwój roślin.

WSTĘP

Na terenach, umownie zwanych rekreacyjnymi, w wyniku emisji dalekosięgającej zawartości pierwiastków śladowych mogą zmieniać się w bardzo różnych zakresach. Celem podjętej pracy było określenie zawartości związków żelaza i manganu w pyłe osiadłym na liściach drzew, opadzie całkowitym oraz w pyłe kierunkowym na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego z uwzględnieniem ich form, łatwo przyswajalnych przez rośliny i zwierzęta.

MATERIAŁ I METODY

Badania prowadzono od jesieni 2003 roku na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego. Próbkę pyłu osiadłego na igłach sosny górskiej (kosodrzewiny) oraz próbki igieł pobierano w różnych punktach Parku (Tabela IV).

Próbki igieł zbierano na wysokości 2 m nad powierzchnią gruntu, bezpośrednio do pojemników szklanych, w których były płukane wodą redestylowaną. Po dokładnym kilkukrotnym splukaniu igieł, uzyskane popłuczyny sączono przez sączki z bibuły filtracyjnej (Whatman 1). Uzyskany suchy osad (po odparowaniu pod lampami promiennikowymi) rozpuszczono w 5 ml 65% HNO₃. Sączki filtracyjne, po wysuszeniu ważono, ponownie w celu wyznaczenia masy nierozpuszczalnej w wodzie części pyłu, następnie spopielało w temperaturze 400°C w piecu muflowym i poddawano mineralizacji na mokro 5 ml 65% HNO₃.

Pyły rozprzestrzeniające się w sposób wypadkowy zgodnie z kierunkiem wiatrów oraz pyły migrujące z czterech kierunków geograficznych pobierano za pomocą pyłomierzy specjalnej konstruk-

cji [2]. Konstrukcja pyłomierza ruchomego zapewnia, że uzyskane pyły oraz krople deszczu pochodzą z wypadkowego kierunku wyznaczonego tzw. różą wiatrów na danym stanowisku. Ten rodzaj pobierania uśrednia w dużej mierze zebranie emisji pyłów, pochodzących z kierunków najczęściej wiejących wiatrów – teoretyczna skuteczność kierunkowego pozyskania cząsteczek pyłu jest większa od 95% [3]. Próbkę pobierano w sposób ciągły w okresach jednomiesięcznych, w stałych punktach zlokalizowanych przy schronisku nad Morskim Okiem oraz w Dolinie Chocholowskiej. Uzyskane zawiesiny pyłu w wodzie redestylowanej lub alkoholu metylowym (w zależności od pory roku) poddawano dalszej preparatyce, jak w przypadku pyłu osiadłego na liściach drzew. Jako punkt odniesienia przyjęto stanowisko pobierania próbek zlokalizowane na Antałówce w Zakopanem, pozostające w zasięgu oddziaływania pyłów z emisji komunikacyjnej.

Wielkość opadu całkowitego pyłu na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego określono zbierając opadający pył do kuwet plastikowych o wymiarach 27×27 cm wypełnionych 2000 ml wody redestylowanej, a w okresie zimowym – etanolem lub metanolem, w stałych punktach zlokalizowanych przy schronisku nad Morskim Okiem oraz w Dolinie Chocholowskiej. Opad całkowity pobierano w sposób ciągły w okresach jednomiesięcznych. Preparatyka próbek była identyczna jak w przypadku pyłu osiadłego na liściach drzew.

Zawartości żelaza i manganu w badanych próbkach oznaczono metodą płomieniową ASA, używając spektrofotometru Pye Unicam SP9-800, firmy Philips. Wyniki oznaczeń podlegały ocenie dokładności, opartej na programach interkalibracyjnych przeprowadzonych z Instytutem Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej w Gliwicach i Zakładem Monitoringu Środowiskowego Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach oraz na metodzie dodatku wzorca.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Zawartości rozpuszczalnych związków żelaza w pyłach z różnych kierunków były mniejsze niż nierozpuszczalnych form tego metalu. Obserwowano to na stanowiskach przy Morskim Oku i w Dolinie Chocholowskiej (Tabele I-II). Natomiast w przypadku manganu zaobserwowano na ogół zależność odwrotną, za wyjątkiem opadu pyłu ze wszystkich badanych kierunków w listopadzie 2003 r. i w opadzie z kierunku wschodniego w grudniu 2003 r. na stanowisku przy Morskim Oku.

Zawartości żelaza i manganu w opadzie kierunkowym pyłu nad Morskim Okiem w okresie październik-grudzień 2003 r. (Tab. II), były istotnie większe od zawartości nierozpuszczalnych związków żelaza w pyłe opadłym ze wszystkich kierunków. Związki rozpuszczalne żelaza oraz rozpuszczalne i nierozpuszczalne manganu nie podlegały takiej prawidłowości.

Zawartość żelaza i manganu w opadzie całkowitym pyłu w okresie październik-grudzień 2003 r. na stanowisku Morskie Oko porównano z opadem pyłu na stanowisku odniesienia w Zakopanem, Antałówka (Ryc. 1). Zawartości rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych form żelaza były na stanowisku w Zakopanem istotnie większe w porównaniu do Morskiego Oka. Różnice takie nie zaobserwowano w odniesieniu do manganu. Opad całkowity w Tatrach porównano z danymi literaturowymi dla Północnych Alp. Okazało się, że opad całkowity żelaza zarówno nad Morskim Okiem, jak i w Dolinie Chocholowskiej (Tabela III), był znacząco mniejszy od analogicznego opadu w Północnych Alpach (Szwajcaria), gdzie zawartość żelaza w takim opadzie wynosiła $103,0 \text{ mg/m}^2/\text{rok}$. Opad całkowity manganu nad Morskim Okiem był nieco większy, a w Dolinie Chocholowskiej znacznie mniejszy od opadu całkowitego tego metalu w Północnych Alpach, gdzie wynosił $7,6 \text{ mg/m}^2/\text{rok}$ [4].

W celu określenia dostępności żelaza i manganu dla roślin oznaczono zawartości ich

Tabela I. Zawartość związków Fe i Mn w opadzie kierunkowym pyłu [$\mu\text{g/g}$]
The compounds of Fe and Mn content in dust directional fall-out [$\mu\text{g/g}$]

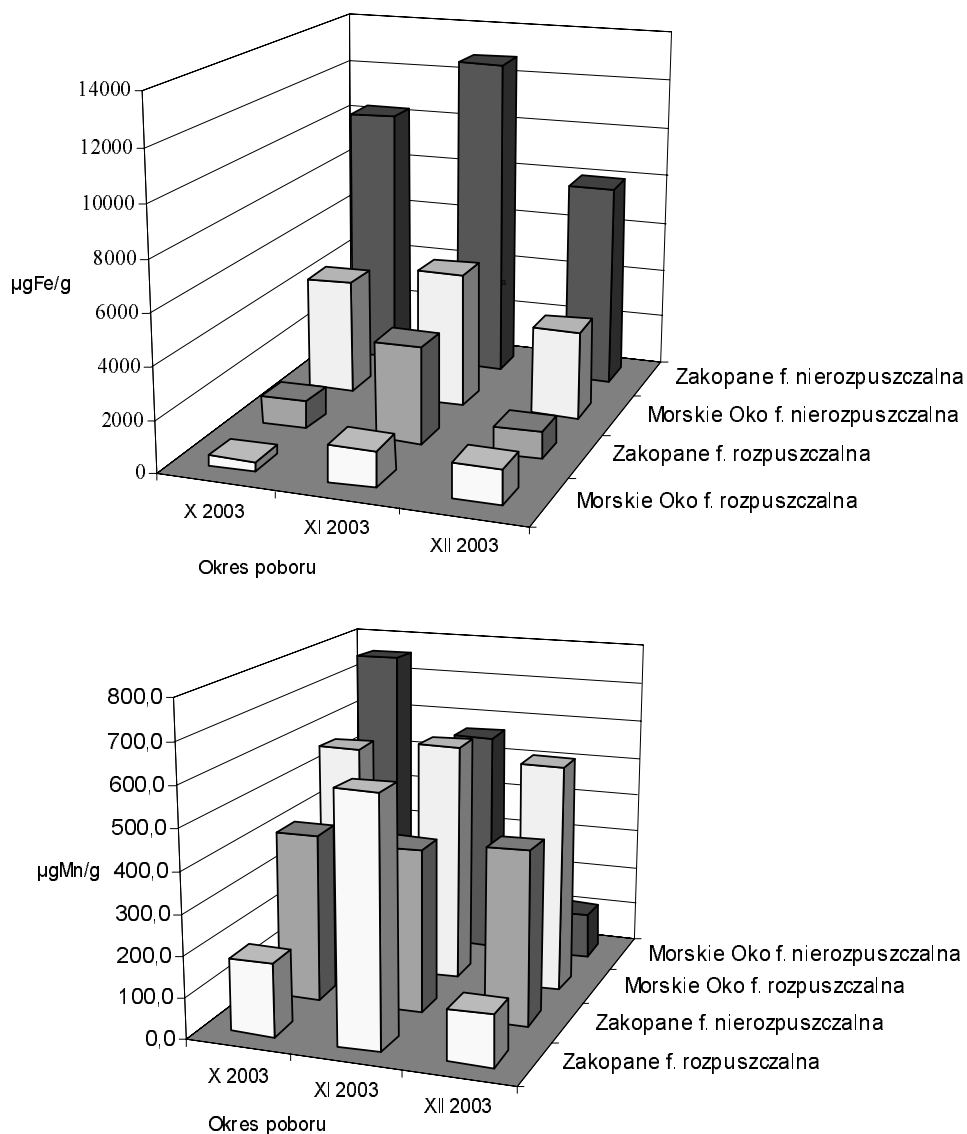
Kierunek	Stanowisko poboru prób							
	Forma rozpuszczalna				Forma nierozpuszczalna			
	Morskie Oko (XII 2003)		Dolina Chochółowska (XII 2003)		Morskie Oko (XII 2003)		Dolina Chochółowska (XII 2003)	
	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
Południowy	1133	244	338	49	8427	118	945	39
Wschodni	784	166	437	43	6437	195	738	38
Północny	897	730	278	51	15238	255	586	24
Zachodni	587	555	228	21	5925	286	344	16
Wypadkowy	937	552	602	235	8552	170	1553	109

Tabela II. Zawartość związków Fe i Mn w opadzie kierunkowym pyłu [$\mu\text{g/g}$] – Morskie Oko
The compounds of Fe and Mn content in dust directional fall-out [$\mu\text{g/g}$] – Morskie Oko

Kierunek	Okres poboru prób											
	Forma rozpuszczalna						Forma nierozpuszczalna					
	X 2003		XI 2003		XII 2003		X 2003		XI 2003		XII 2003	
	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
Południowy	255	218	652	88	1133	244	2215	123	5950	303	8427	118
Wschodni	448	468	936	144	784	166	1948	374	2290	323	6437	195
Północny	903	283	900	138	897	730	2114	75	4208	201	15238	255
Zachodni	695	1045	441	65	587	555	2712	229	3328	308	5925	286
Wypadkowy	429	487	1010	44	937	552	7450	232	7258	369	8552	170

Tabela III. Opad całkowity Mn i Fe [$\text{mg/m}^2/\text{rok}$]
Fall-out of Mn and Fe [$\text{mg/m}^2/\text{rok}$]

Stanowisko	Forma	Mn	Fe
Morskie Oko	Rozpuszczalna (R)	4,5	5,9
	Nierozpuszczalna (N)	4,5	35,5
	R+N	9,0	41,4
Dolina Chochółowska	Rozpuszczalna (R)	0,9	2,9
	Nierozpuszczalna (N)	0,4	12,6
	R+N	1,3	15,5
Zakopane (Antałówka)	Rozpuszczalna (R)	3,8	24,2
	Nierozpuszczalna (N)	4,6	115,9
	R+N	8,4	140,1



Ryc. 1. Zawartość rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych związków Fe i Mn w opadzie całkowitym pyłu w okresie X-XII 2003 r. [µg/g]
 The water-soluble and water-insoluble compounds of Fe and Mn content in dust fall-out during the period X-XII 2003 [µg/g]

rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych form w pyłe osiadłym na liściach drzew (Tabela IV). Rośliny pobierają także pierwiastki i związki chemiczne przez części nadziemne, przede wszystkim przez liście. Często zjawisko to wykorzystuje się w rolnictwie, jako dolistne żywienie roślin [1].

Tabela IV. Zawartość rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych związków Fe i Mn w pyłe osiadłym na igłach drzew na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego [$\mu\text{g/g}$]
The water-soluble and water-insoluble compounds of Fe and Mn content in dust deposited on the surface of trees leaves from the area of Tatra National Park [$\mu\text{g/g}$]

Lp.	Stanowisko	Gatunek	Forma rozpuszczalna		Forma nierozpuszczalna	
			Fe	Mn	Fe	Mn
1	Dolina 5 Stawów Polskich	kosodrzewina	802	32	5201	172
2	Świstówka Roztocka	kosodrzewina	4116	68	7201	196
3	Świstowa Czuba	kosodrzewina	746	108	6960	135
4	Kępa	kosodrzewina	828	35	5019	207
5	Czarny Staw Gąsienicowy	kosodrzewina	754	47	7086	220
6	Schronisko Murowaniec	kosodrzewina	1392	32	5406	222
7	Gąsienicowa Hala	kosodrzewina	790	34	5567	115
8	Przełęcz Między Kopami	kosodrzewina	357	16	8481	205
9	Morskie Oko	kosodrzewina	2471	79	6592	282
10	Dolina Strążyska	kosodrzewina	782	27	7380	85
11	Czarny Staw Pod Rysami	kosodrzewina	1010	86	7608	90
12	Boczań	świerk	1009	1595	8727	428
13	Dolina Chochołowska	świerk	1044	2339	6511	234
14	Starobociańska Dolina	świerk	675	640	8146	221
15	Morskie Oko	świerk	1429	87	8159	321
16	Dolina Strążyska	świerk	1101	80	6367	83
17	Czarny Staw Pod Rysami	świerk	1247	748	7440	180

Zawartości żelaza i manganu w pyłe osiadłym na igłach drzew były wielokrotnie większe od ilości żelaza w formie nierozpuszczalnej niż rozpuszczalnej, niezależnie od gatunku drzewa oraz lokalizacji punktu pomiarowego. W przypadku manganu nie udało się zaobserwować takiej prawidłowości. Udział rozpuszczalnych związków manganu w odniesieniu do całkowitej jego zawartości jest dużo większy w porównaniu do związków żelaza (Tabela IV).

WNIOSKI

1. Środowisko przyrodnicze Tatrzańskiego Parku Narodowego zanieczyszczają głównie nierozpuszczalne związki żelaza, mało dostępne dla roślin oraz rozpuszczalne związki manganu, o dużej biodostępności.

2. Na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego zawartość łatwo przyswajalnych rozpuszczalnych związków żelaza i manganu w pyłe była na ogół mniejsza od zawartości tych metali w pyłe pochodzącym z Zakopanego (Antałówka).

3. Opad całkowity żelaza i manganu na terenie Tatrzańskiego Parku Narodowego miał wyraźnie lokalny charakter i był w przypadku żelaza mniejszy od opadu w Północnych Alpach.

A. Paukšto, Z. Paukšto, J. Kwapuliński, J. Kowol, A. Forczyńska,
R. Rochel, E. Goszyk, K. Karpińska, R. Jeziorska

DEPOSITION OF IRON AND MANGANESE IN ENVIRONMENT OF TATRA NATIONAL PARK

SUMMARY

The iron and manganese contents in dust directional fall-out, dust deposited on the surface of trees leaves and in dust fall-out collected from the area of Tatra National Park, collected in the period October-December 2003, were investigated. The solubility of these metals may inform on their phytoavailability.

Iron in dust fall-out and dust deposited on the surface of trees leaves were in water-insoluble form whereas manganese was mainly in water-soluble form. The water-soluble forms of iron and manganese occurred in Tatra National Park in much smaller amounts than in Zakopane. The dust fall-out of iron was also smaller as compared with fall-out of iron in Northern Alps (Switzerland).

PIŚMIENNICTWO

1. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Wydanie II, Warszawa 1999.
2. *Kwapuliński J., Mirosławski J., Kalita T.*: Usability of directional dust sampler for estimating the air pollution. *Environ. Protection Eng.* 1986, 4, 81-87.
3. *Kwapuliński J., Mirosławski J., Pastuszka J.*: Theoretical basis of defining the usability of devices for air intoxication. *Environ. Protection Eng.* 1987, 2, 83-89.
4. *Thöni L., Krieg F., Siewers U.*: Testing The Bergerhoff Method to determine the bulk deposition loads of 49 elements. *Atmos. Environ.* 1999, 33 (2), 337-344.

KRZYSZTOF LOSKA¹, DANUTA WIECHULA², IRENA KORUS¹

OKRESOWE I PRZESTRZENNE ROZMIESZCZENIE ŻELAZA W OSADZIE DENNYM ZBIORNIKA RYBNICKIEGO

TEMPORAL AND SPATIAL DISTRIBUTION OF IRON
IN THE BOTTOM SEDIMENT OF RYBNIK RESERVOIR

¹Politechnika Śląska
Instytut Inżynierii Wody i Ścieków
ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice
Kierownik: prof. dr hab. inż. M. Bodzek

²Katedra i Zakład Toksykologii
Śląska Akademia Medyczna
ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec
Kierownik: prof. dr hab. J. Kwapuliński

Badania zmian zawartości żelaza w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego w latach 1991-2001 wykazały zmniejszenie zawartości tego metalu w osadzie po 1997 roku.

WSTĘP

Źródłem żelaza w wodach powierzchniowych są głównie procesy naturalne, związane z wietrzeniem skały macierzystej. Na terenach o znacznym stopniu uprzemysłowienia względny udział żelaza pochodzącego ze źródeł antropogenicznych w zbiornikach może być znaczący.

Tlenki żelaza odgrywają istotną rolę w sorpcji i koagulacji innych związków występujących w środowisku wodnym, szczególnie metali śladowych. Wodorotlenki żelaza mają tendencję do adsorpcji różnych kationów i tworzenia związków chelatowych z materią organiczną. Procesy związane z rozpuszczeniem i wytrącaniem się żelaza oraz jego zawartość mają znaczący wpływ na zachowanie się metali śladowych w przydennej warstwie zbiorników wodnych [1, 8]. Poznanie rozmieszczenia żelaza w osadach dennych zbiorników ma zatem istotne znaczenie, zwłaszcza na obszarach o znacznym stopniu industrializacji i urbanizacji.

Przykładem takiego zbiornika jest Zbiornik Rybnicki, który powstał na obszarze Rybnickiego Okręgu Węglowego na początku lat 70-tych jako obiekt towarzyszący Elektrowni „Rybnik”. Zasadniczym jego zadaniem jest dostarczanie wody do tzw. kondensatorów elektrowni; woda zbiornika jest wykorzystywana również do uzupełniania strat w obiegu zamkniętym. Zbiornik jest zanieczyszczony termicznie, osady denne zbiornika są również zanieczyszczone metalami ciężkimi [5].

MATERIAŁ I METODY

Pomiary zawartości żelaza w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego prowadzono w latach 1991-2001. Na obszarze zbiornika, wzdłuż jego osi głównej, wyznaczono 9 stanowisk pobierania próbek osadu dennego (Ryc. 1). Takie usytuowanie stanowisk pomiarowych pozwoliło na scharakteryzowanie zawartości żelaza w osadzie dennym w strefie przyzaporowej zbiornika, w strefie środkowej oraz na obszarze cofki.

Próbki osadu dennego pobierano (próbnikiem typu Eckman-Birge) z warstw o grubości 2 cm, do głębokości 8 cm. Ogółem pobrano 2329 próbek. Próbki osadów po dostarczeniu do laboratorium były przesiewane przez polietylenowe sito o średnicy oczek 0,20 mm a następnie suszone do stałej masy w temperaturze 105°C. Suchy osad poddawano ręcznemu rozdrabnianiu w moździerzu agatowym, a następnie mieleniu w młynie odśrodkowym S1000 Retsch.

Mineralizację mikrofalową przeprowadzano dla 250 mg $\pm$ 20% osadu w mieszaninie kwasu azotowego i fluorowodorowego. Zawartość żelaza oznaczano metodą płomieniową AAS z użyciem spektrofotometru SPECTRAA 880 firmy Varian. Wykonano oznaczania zawartości żelaza w certyfikowanym materiale referencyjnym STSD-1 (Stream Sediment) prod. CANMET. Zawartość rekomendowana żelaza wynosiła – 4,7%, oznaczona – 4,66% (odzysk 99,1%).

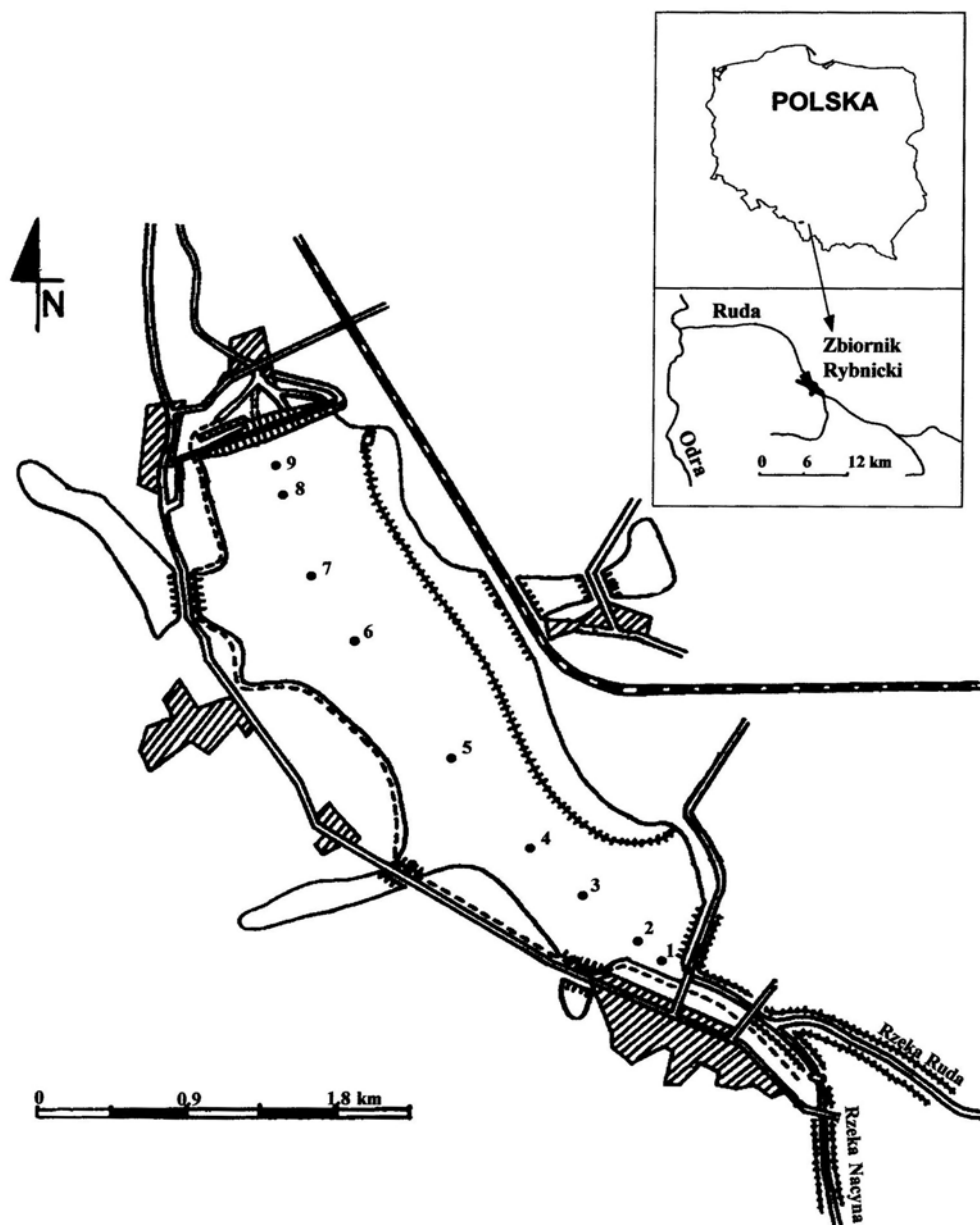
Zawartość materii organicznej w osadzie dennym oznaczono metodą bezpośrednią jako straty masy w wyniku prażenia w temp. 550°C przez 2 godziny, po uprzednim wysuszeniu próbki do stałej masy w temp. 105°C. Zawartość materii organicznej w osadzie dennym Zbiornika Rybnickiego wynosiła średnio 24,2 $\pm$ 5,1%, zakres od 3,3% do 35,2%.

Testowanie znamienności statystycznej różnic w zawartości żelaza na poszczególnych stanowiskach przeprowadzono z zastosowaniem analizy wariancji ANOVA. Zależności pomiędzy poszczególnymi parametrami analizowano w oparciu o współczynnik korelacji Pearson'a. Do badania podobieństwa występowania żelaza w osadzie dennym na poszczególnych stanowiskach zastosowano analizę skupień. Pozwala ona uporządkować obszar zbiornika pod względem zawartości żelaza, a odległość wiązania między poszczególnymi stanowiskami wskazuje na zróżnicowanie zawartości tego metalu w osadzie dennym.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Różnice w zawartości żelaza w osadzie dennym na poszczególnych stanowiskach były istotne statystycznie (Tabela I). Średnia zawartość żelaza we wszystkich warstwach osadu dennego była największa na stanowiskach 1 i 2 położonych na obszarze cofki. Nieco większa zawartość żelaza w osadzie dennym z obszaru cofki w porównaniu z pozostałymi stanowiskami może wskazywać na stały dopływ tego pierwiastka do zbiornika z wodami rzeki Rudy. Hipotezę taką potwierdzają wyniki badań jakości wód powierzchniowych prowadzone na terenie województwa śląskiego w 1995 roku przez Państwowy Instytut Geologiczny [4]. Zawartość żelaza w wodzie rzeki Rudy okazała się znacznie podwyższona (470-9610 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$), w porównaniu z wodami nie zanieczyszczonymi, w których zawartość żelaza jest rzędu 10-1400 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ [3]. Natomiast zawartość żelaza w osadzie dennym rzeki Rudy wynosiła 0,47–1,93% [4].

Potwierdzeniem tezy o zanieczyszczaniu zbiornika przez wody rzeki Rudy może być nieznacznie większa zawartość żelaza w powierzchniowych warstwach osadu dennego 0-2 cm i 2-4 cm na obszarze cofki, w porównaniu z warstwami głębszymi ze stanowisk 1, 2 i 3 z obszaru cofki. Na pozostałych stanowiskach nie obserwowano jednoznacznej tendencji zmian zawartości żelaza ze wzrostem głębokości warstwy osadu. Na stanowiskach ze strefy przyzaporowej większe zawartości żelaza występowały w osadzie dennym pocho-



Ryc. 1. Lokalizacja stanowisk pobrania próbek na obszarze Zbiornika Rybnickiego.
Location of sampling stations in the Rybnik Reservoir.

Tabela I. Zawartość żelaza w poszczególnych warstwach osadu dennego Zbiornika Rybnickiego (%)

Iron concentration in particular layers of the bottom sediment of Rybnik Reservoir (%)

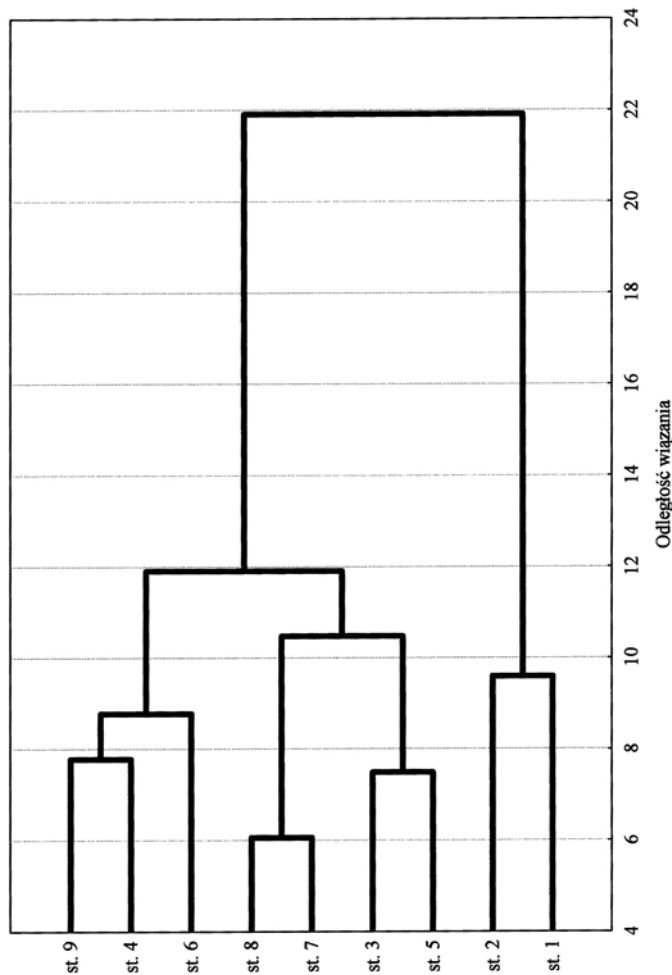
Stanowisko	Warstwa			
	0-2 cm	2-4 cm	4-6 cm	6-8 cm
1	4,5 ± 1,7	4,5 ± 1,6	4,1 ± 1,6	4,0 ± 1,7
2	4,7 ± 1,8	4,9 ± 1,8	4,5 ± 1,8	4,3 ± 1,7
3	3,8 ± 1,4	3,7 ± 1,5	3,5 ± 1,3	3,4 ± 1,4
4	3,4 ± 1,0	3,6 ± 1,0	3,4 ± 0,9	3,3 ± 0,9
5	3,9 ± 1,1	3,9 ± 11758	3,7 ± 1,2	3,8 ± 1,1
6	3,3 ± 1,1	3,3 ± 11399	3,4 ± 1,0	3,5 ± 1,0
7	3,9 ± 1,2	3,8 ± 12698	4,1 ± 1,0	4,0 ± 1,1
8	4,1 ± 1,0	4,0 ± 1,0	4,1 ± 1,0	4,1 ± 1,2
9	3,7 ± 0,9	3,7 ± 1,0	3,8 ± 1,0	3,8 ± 1,0
Ogółem	3,9 ± 1,3			

dzącym z głębszych warstw. Mniejsza zawartość żelaza w powierzchniowej warstwie osadu dennego na stanowiskach ze strefy wody głębokiej może świadczyć o przewadze procesów wymywania żelaza z osadu dennego nad jego strącaniem, związanej z warunkami beztlenowymi, charakterystycznymi dla tej części zbiornika [6].

Analiza przestrzennego rozkładu żelaza w osadzie dennym zbiornika wykazuje spadek zawartości wraz ze wzrostem odległości od cofki. W warstwach powierzchniowych osadu dennego zależność ta była istotna statystycznie. W warstwach głębszych osadu dennego, na skutek ustalenia się równowagi dynamicznej, spadek zawartości żelaza ze wzrostem odległości od cofki był mniej widoczny. Stabilizacja zawartości żelaza w powierzchniowej warstwie osadu dennego, poza obszarem cofki, wskazuje na silniejsze powiązanie tego pierwiastka z materią organiczną. Wartości współczynnika korelacji opisującą tę zależność, poza obszarem cofki, były istotne statystycznie i wynosiły od 0,33 na stanowisku 5 do 0,59 na stanowisku 9. Bardzo słaba zależność, rzędu 0,07, występowała na stanowiskach 1 i 2.

W analizie przestrzennego rozmieszczenia pierwiastków zastosowanie znajduje analiza skupień [2, 9]. W warstwie powierzchniowej osadu dennego można wyróżnić dwa skupienia: pierwsze obejmuje stanowiska 1 i 2 z obszaru cofki, o największej zawartości żelaza, do których w odległości 9,5 dołączone jest drugie skupienie, utworzone przez pozostałe stanowiska (Ryc. 2). W podgrupie drugiej stanowisko 9 ze strefy przyzaporowej oraz 6 i 4 ze strefy środkowej dołączają się w odległości 8,8 do stanowisk 7 i 8 ze strefy przyzaporowej oraz 5 ze strefy środkowej i 3 z obszaru cofki.

Analiza zmian zawartości żelaza w powierzchniowej warstwie osadu dennego w czasie wykazała, że większe zawartości żelaza w osadzie dennym na wszystkich stanowiskach wystąpiły w okresie 1994-1996, natomiast od 1997 roku obserwowano zmniejszenie za-



Ryc. 2. Podobieństwo występowania żelaza w osadzie dennym na poszczególnych stanowiskach Zbiornika Rybnickiego.

Similarities in occurrence of iron in the bottom sediment at particular stations of Rybnik Reservoir.

wartości żelaza w osadzie dennym. Na takie zmiany zawartości żelaza w osadzie dennym wpłynęło wiele zjawisk. Jednym z ważniejszych było sukcesywne zmniejszanie się zawartości żelaza w opadzie atmosferycznym nad obszarem zbiornika. Emisja dalekozasięgowa jest drugim co do wielkości źródłem zanieczyszczenia osadu dennego zbiornika metalami [7]. Wg danych Wojewódzkiej Stacji Sanitarno-Epidemiologicznej opad żelaza w 1995 roku, w którym stwierdzono największe zawartości żelaza w osadzie dennym, wynosił $4,3 \text{ mg/m}^2/\text{rok}$. W 1997 roku opad żelaza był wyraźnie mniejszy i wynosił $1 \text{ mg/m}^2/\text{rok}$. Na znaczne zmniejszenie się zawartości żelaza w osadzie dennym, od połowy 1997 roku, wpływ miała również powódź i związane z nią wymywanie pierwiastków z osadu dennego.

WNIOSKI

1. Większa zawartość żelaza występowała w powierzchniowych warstwach osadu dennego na obszarze cofki zbiornika, jako rezultat dopływu tego pierwiastka z wodami rzeki Rudy.

2. Okresowe zmiany zawartości żelaza w osadzie dennym odzwierciedlały wpływ emisji dalekozasięgowej oraz powodzi w 1997 roku.

K. Loska, D. Wiechula, I. Korus

TEMPORAL AND SPATIAL DISTRIBUTION OF IRON IN THE BOTTOM
SEDIMENT OF RYBNIK RESERVOIR

SUMMARY

High iron concentrations have been found in the surface layers of the bottom sediment in the backwater of the reservoir. The elevated concentrations were observed over 1994-1996, followed by a decrease after 1997. Both the temporal and spatial changes in iron concentration in the sediment reflected the influence of main contamination sources on the reservoir i.e. the inflow of contaminants from the Ruda river and the impact of long-range transport of pollutants from Upper Silesian Industrial Region and Rybnik Coal Mining Region. The changes in iron concentration were also significantly affected by the flood in 1997.

PIŚMIENNICTWO

1. *Balistrieri L.S., Murray J.W., Paul B.*: The geochemical cycling of trace metals in a biogenic meromictic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1994, 58, 3993-4008.
2. *Danielsson Ł., Cato I., Carman R., Rahm L.*: Spatial clustering of metals in the sediments of the Skagerrak/Kattegat. *Appl. Geochem.* 1999, 14, 689-706.
3. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Wydanie, Warszawa 1999.
4. *Lis J., Pasieczna A.*: Atlas geochemiczny Polski 1:2500000. PIG, Warszawa 1995.
5. *Loska K., Cebula J., Pelczar J., Wiechula D., Kwapuliński J.*: Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik Water Reservoir in Poland. *Water, Air, Soil Pollut.* 1997, 93, 347-365.
6. *Loska K., Wiechula D.*: Możliwości rekultywacji eutroficznych zbiorników wody podgrzanej na przykładzie Zbiornika Rybnickiego. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 2000, 6, 229-235.
7. *Loska K., Wiechula D.*: Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere* 2003, 51, 723-733.
8. *Sivan O., Erel Y., Mandler D., Nishri A.*: The dynamic redox chemistry of iron in the epilimnion of Lake Kinneret (Sea of Galilee). *Geochim. Cosmochim. Acta* 1998, 62, 565-576.
9. *Wenning R.J., Erickson G.A.*: Interpretation and analysis of complex environmental data using chemometric methods. *Trends Anal. Chem.* 1994, 13, 446-457.

ANDRZEJ PAUKSZTO, ZOFIA PAUKSZTO, JERZY KWAPULIŃSKI, JANUSZ MIROSLAWSKI,
EWA GOSZYK, KATARZYNA KARPIŃSKA, RENATA JEZIORSKA, ŁUKASZ SZCZYGIEL

**ROLA EMISJI TRANSGRANICZNEJ ZNAD OBSZARU
TRZYŃCA-OSTRAWY W KSZTAŁTOWANIU ZAWARTOŚCI MANGANU
I ŻELAZA W OPADZIE KIERUNKOWYM NA TERENIE BRENNEJ**

**THE ROLE OF CROSS-BORDER EMISSION FROM TRZYNIEC-OSTRAWA
REGION IN CHANGE OF MANGANESE AND IRON CONTENTS
IN DIRECTIONAL FALL-OUT IN BRENNA VILLAGE**

Katedra i Zakład Toksykologii
Śląska Akademia Medyczna
41-200 Sosnowiec, ul. Jagiellońska 4
Kierownik: prof. dr hab. J. Kwapuliński

Badano główne źródła zanieczyszczenia związkami żelaza i manganu środowiska przyrodniczego Brennej: emisję dalekosięgową i emisje lokalne.

WSTĘP

Miejscowości przygraniczne w Beskidzie Śląskim, zlokalizowane są na terenach od dawna wykorzystywanych do celów rekreacyjno-uzdrowiskowych. Powiększająca się z roku na rok liczebność stałych i sezonowych mieszkańców tych miejscowości powoduje wyraźne zwiększenie liczby lokalnych źródeł emisji zanieczyszczeń oraz coraz większy udział zanieczyszczeń komunikacyjnych. Tereny te pozostają ponadto pod stałym wpływem emisji dalekosięgającej z szeregu źródeł zanieczyszczeń tak z Polski, jak i z Czech.

Celem niniejszej pracy było określenie zawartości żelaza i manganu w przeciętnym opadzie kierunkowym pyłu na terenie Brennej, a następnie ocena udziału poszczególnych rodzajów emisji w zanieczyszczeniu środowiska przyrodniczego badanego obszaru rekreacyjnego.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem wieloletnich badań przeprowadzonych na terenie Brennej w latach 1992-1996 oraz w latach 1999-2000 był przeciętny opad kierunkowy pyłu, zawierający szereg metali ciężkich pochodzenia hutniczego.

Pyły, rozprzestrzeniające się w sposób wypadkowy zgodnie z kierunkiem wiatrów, pobierano za pomocą pyłomierza ruchomego specjalnej konstrukcji [3]. Próbki pobierano w sposób ciągły w okresach jednomiesięcznych (średnio 6 razy w roku), w trzech stałych punktach zlokalizowanych na

teren Brennej. Dalszej analizie poddawano całe zebrane próbki, których masa w pierwszym okresie badań (lata 1992-1996) wahała się w granicach od 0,0007 g do 0,3438 g, a w drugim okresie badań (lata 1999-2000) od 0,0009 g do 0,2203 g.

Punkty pobierania próbek zostały tak usytuowane, aby reprezentowały różne źródła wzbogacenia środowiska przyrodniczego w metale, z podziałem na następujące rodzaje emisji:

- emisję dalekosięgającą – punkt Brenna Kotarz, położony na wysokości ok. 700 m n.p.m., z dala od tras komunikacyjnych oraz licznych gospodarstw i budynków mieszkalnych;

- emisję lokalną i dalekosięgającą – punkt Brenna Jatny, położony na stoku Doliny Jatny, z dala od ruchliwego szlaku komunikacyjnego, ale w obszarze zurbanizowanym;

- emisję ruchu komunikacyjnego, lokalną i dalekosięgającą – punkt Brenna Centrum, położony na dnie doliny w bezpośrednim sąsiedztwie głównej drogi, w centrum administracyjnym i komunikacyjnym Brennej.

Uzyskane zawiesiny pyłu w wodzie redestylowanej lub alkoholu metylowym (w zależności od pory roku) sączono na sączkach bibułowych typu Whatman 1. Sączki suszono, ważono, spopielało w temperaturze 400°C w piecu muflowym, a następnie poddawano mineralizacji na mokro 5 ml 65% HNO₃. Po odparowaniu do suchej pozostałości osad rozpuszczono w 5 ml 65% HNO₃ i przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o pojemności 25 ml, uzupełniając wodą redestylowaną do kreski. Przesącz, umieszczony w uprzednio zważonych krystalizatorach, odparowywano do sucha pod lampami promiennikowymi i ponownie ważono, aby otrzymać masę frakcji pyłu rozpuszczalnego w wodzie. Uzyskany suchy osad rozpuszczano w 5 ml 65% HNO₃ i przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o pojemności 25 ml, uzupełniając wodą redestylowaną do kreski.

Zawartość żelaza i manganu w badanych próbkach oznaczono metodą płomieniową ASA, używając spektrofotometru Pye Unicam SP9-800, firmy Philips. Wyniki oznaczeń podlegały ocenie dokładności, opartej na pomiarach porównawczych oraz na metodzie dodatku wzorca.

WYNIKI I DYSKUSJA

Rozpatrując udział zanieczyszczeń w emisji kierunkowej uwzględniono przeważający na tym terenie północno-zachodni kierunek wiatrów oraz ukształtowanie orograficzne terenu, sprzyjające napływowi zanieczyszczeń z tego właśnie kierunku. Wybierając teren badań sugerowano się istniejącym potencjalnym wpływem bliskiego sąsiedztwa huty żelaza w Trzyńcu (Republika Czeska), oddalonej od Brennej o 18 km w linii prostej w kierunku zachodnim.

Dzięki zastosowaniu ruchomego pyłomierza kierunkowego w trakcie wieloletnich badań można było określić charakterystykę występowania metali ciężkich w ujęciu czasowym i obszarowym.

Na podstawie uzyskanych wyników badań na wszystkich poszczególnych stanowiskach pobierania próbek stwierdzono wyraźne zmniejszenie się zawartości rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych związków żelaza i manganu w wypadkowym opadzie kierunkowym pyłu w drugim okresie badań, tj. w latach 1999-2000 w porównaniu do okresu pierwszego tj. do lat 1992-1996. Szczegółową charakterystykę występowania związków żelaza i manganu w formie rozpuszczalnej oraz ich całkowitej zawartości w opadzie kierunkowym pyłu w dwóch okresach badawczych (lata 1992-1996 oraz 1999-2000) podane są w Tabeli I.

Przyjmując jako kryterium wieloletnią średnią geometryczną zawartość żelaza i manganu (µg/g) w przeciętnym opadzie kierunkowym pyłu stwierdzono ukierunkowany zgodnie z przeważającą „różą wiatrów” obszarowy sposób ich występowania. Opad kierunkowy

Tabela I. Średnia wieloletnia zawartość związków Fe i Mn w opadzie kierunkowym pyłu [μg/g] na terenie Brennej
The long-term average of compounds of Fe and Mn content in dust directional fall-out [μg/g] on the area of Brenna village

Stanowisko	Średnia arytmetyczna		Odchylenie standardowe		Zakres		Współczynnik zmienności %		Średnia geometryczna	
	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn
Zawartość całkowita w latach 1992-1996										
Centrum	13300	1172	12385	831	1771-44744	294-4922	93	71	9355	985
Jatny	12526	1747	12420	2835	917-57827	133-16274	99	162	8265	1119
Kotarz	10448	1439	10357	1348	485-40101	285-5598	99	94	6569	1059
Zawartość całkowita w latach 1999-2000										
Centrum	6604	539	2331	344	3071-12162	183-1117	35	64	6232	447
Jatny	7730	676	4877	731	2210-17941	97-2901	63	108	6360	482
Kotarz	4749	788	2430	425	1466-8530	111-1390	51	54	4098	646
Forma rozpuszczalna w latach 1992-1996										
Centrum	7546	574	10033	363	572-40429	153-1607	133	63	3672	477
Jatny	5674	1064	7456	2482	474-32500	32-14174	131	233	2917	516
Kotarz	4222	597	5573	910	179-21250	77-4545	132	152	2025	331
Forma rozpuszczalna w latach 1999-2000										
Centrum	1620	399	1095	361	389-3566	47-1034	68	91	1308	255
Jatny	3284	523	3359	770	826-11860	49-2874	102	147	2188	281
Kotarz	1632	465	1856	414	225-5848	32-1250	114	89	1034	269

związków żelaza i manganu na badanych obszarach dzielnic Brennej był następujący:

– związki rozpuszczalne:

lata 1992-1996: Centrum – 3672 $\mu\text{gFe/g}$ > Jatny – 2917 $\mu\text{gFe/g}$ > Kotarz – 2025 $\mu\text{gFe/g}$,
Jatny – 516 $\mu\text{gMn/g}$ > Centrum – 477 $\mu\text{gMn/g}$ > Kotarz – 331 $\mu\text{gMn/g}$;

lata 1999-2000: Jatny – 2188 $\mu\text{gFe/g}$ > Centrum – 1308 $\mu\text{gFe/g}$ > Kotarz – 1034 $\mu\text{gFe/g}$,
Jatny – 281 $\mu\text{gMn/g}$ > Kotarz – 269 $\mu\text{gMn/g}$ > Centrum – 255 $\mu\text{gMn/g}$;

– związki nierozpuszczalne:

lata 1992-1996: Jatny – 3789 $\mu\text{gFe/g}$ > Kotarz – 3750 $\mu\text{gFe/g}$ > Centrum – 3500 $\mu\text{gFe/g}$,
Kotarz – 523 $\mu\text{gMn/g}$ > Jatny – 486 $\mu\text{gMn/g}$ > Centrum – 416 $\mu\text{gMn/g}$;

lata 1999-2000: Centrum – 4585 $\mu\text{gFe/g}$ > Jatny – 2876 $\mu\text{gFe/g}$ > Kotarz – 2805 $\mu\text{gFe/g}$,
Kotarz – 204 $\mu\text{gMn/g}$ > Centrum – 133 $\mu\text{gMn/g}$ > Jatny – 92 $\mu\text{gMn/g}$.

Rozpuszczalne związki żelaza pochodzące z emisji dalekosięgającej (Brenna Kotarz) w pierwszym okresie badań przekraczały nieznacznie połowę maksymalnej zawartości tych związków w próbkach zebranych na innych stanowiskach. Próbkę tę dodatkowo były w przybliżeniu równomiernie zanieczyszczone związkami żelaza pochodzenia komunikacyjnego i z emisji lokalnej. W drugim okresie badań zaobserwowano zwiększenie udziału emisji lokalnej (Brenna Jatny) oraz zmniejszenie wpływu emisji ruchu komunikacyjnego na zawartość rozpuszczalnych związków żelaza. Natomiast rozpuszczalne związki manganu pochodzące z emisji dalekosięgającej w pierwszym okresie badań stanowiły prawie 2/3 maksymalnej zawartości tych związków w próbkach zebranych na innych stanowiskach. W drugim okresie badań ten rodzaj emisji był prawie całkowicie odpowiedzialny za zanieczyszczenie Brennej rozpuszczalnymi związkami manganu. Tendencje te pogłębiły się szczególnie w odniesieniu do nierozpuszczalnych związków manganu w całym okresie badań na przestrzeni lat 1992-2000. Podobnie duży udział nierozpuszczalnych związków żelaza, pochodzących z emisji dalekosięgającej, w wypadkowym opadzie kierunkowym pyłu stwierdzono w pierwszym okresie badań, natomiast w latach 1999-2000 dodatkowo zaobserwowano zanieczyszczenie badanych próbek nierozpuszczalnymi związkami żelaza pochodzącymi z emisji ruchu komunikacyjnego (Brenna Centrum).

Uzyskane wyniki badań pozwoliły ustalić całkowite ilości badanych metali w opadzie kierunkowym pyłu. W pierwszym pięcioletnim okresie badań (lata 1992-1996) średni opad żelaza i manganu w $\text{mg/m}_2/\text{rok}$ wynosił odpowiednio w trzech punktach badawczych: Brenna Centrum 53,2 i 6,2; Brenna Jatny 59,2 i 9,8; Brenna Kotarz 150,4 i 8,0, odpowiednio. Natomiast w drugim dwuletnim okresie badań (lata 1999-2000) ilość opadu żelaza i manganu w $\text{mg/m}_2/\text{rok}$ była następująca: Brenna Centrum 137,3 i 5,8; Brenna Jatny 51,3 i 2,6; Brenna Kotarz 110,6 i 19,7.

Analizowano współwystępowanie **Fe** z **Mn**, **Zn**, **Pb**, **Cu**, **Ni**, **Cd**, **Cr** i **Co** oraz **Mn** z **Fe**, **Zn**, **Pb**, **Cu**, **Ni**, **Cd**, **Cr** i **Co** w opadzie kierunkowym pyłu. W wielu przypadkach stwierdzono wysokie współczynniki korelacji. W pierwszym okresie badań (lata 1992-1996) przy liczbie prób $n=31$, dla $p=0,05$, istotne korelacje opisywał współczynnik $r_{10,36}$, natomiast w drugim okresie (lata 1999-2000), przy liczbie prób $n=12$, istotne korelacje opisywał współczynnik $r_{10,58}$. W przypadku związków rozpuszczalnych wysokie dodatnie korelacje obserwowano szczególnie w drugim okresie badań na stanowiskach Brenna Jatny i Brenna Kotarz, reprezentujących głównie wpływ emisji dalekosięgającej oraz w niewielkim stopniu emisji lokalnej. Współczynniki korelacji w próbkach zebranych w Brennej Jatny i Brennej

Kotarz wynosiły odpowiednio dla Fe-Mn: 0,91 i 0,58, Fe-Zn: 0,48 i 0,91, Fe-Pb: 0,91 i 0,95, Fe-Cu: 0,83 i 0,94, Fe-Ni: 0,91 i 0,71, Fe-Cd: (0,77 i 0,72) oraz Mn-Pb: 0,86 i 0,66, Mn-Ni: 0,94 i 0,63, Mn-Cu: 0,91 i 0,57, a także na stanowisku Brenna Jatny 0,95 dla Mn-Cd. Z kolei wysokie dodatnie korelacje w związkach nierozpuszczalnych w latach 1999-2000 obserwowano głównie na stanowisku Brenna Jatny dla następujących metali: Fe-Pb (0,81), Fe-Cu (0,70), Mn-Zn (0,73), Mn-Cu (0,68), Mn-Ni (0,82), Mn-Cd (0,94). Świadczy to o wspólnym pochodzeniu tych zanieczyszczeń. Właśnie te pierwiastki są głównymi składnikami emisji pyłów hutniczych. Potwierdza to przypuszczenie iż istotnym źródłem żelaza i manganu na terenie Brennej jest emisja dalekosięgająca pochodzenia hutniczego głównie z Trzyńca i Zagłębia Karwińsko-Ostrawskiego [1, 2, 4].

WNIOSKI

1. Stwierdzono wyraźne zmniejszenie się zawartości rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych związków żelaza i manganu w opadzie kierunkowym pyłu w latach 1999-2000 w porównaniu do lat 1992-1996.

2. Analiza obszarowego występowania związków żelaza i manganu oraz ich współwystępowania z innymi metalami ciężkimi w opadzie kierunkowym pyłu pozwoliła wskazać na emisję dalekosięgającą, pochodzenia hutniczego, jako główne źródło zanieczyszczenia Brennej tymi związkami.

3. Zmniejszenie się zawartości związków żelaza i manganu w opadzie kierunkowym pyłu w drugim okresie badawczym, wynika z ograniczenia udziału emisji lokalnej i emisji ruchu komunikacyjnego w zanieczyszczeniu Brennej związkami tych metali, o czym świadczy równoczesne zwiększenie się procentowego udziału emisji dalekosięgającej w badanym opadzie pyłu oraz istotny wzrost wartości i ilości dodatnich korelacji między metalami ciężkimi pochodzenia hutniczego.

A. Paukzto, Z. Paukzto, J. Kwapuliński, J. Mirosławski, E. Goszyk,
K. Karpińska, R. Jeziorska, L. Szczygiel

THE ROLE OF CROSS-BORDER EMISSION FROM TRZYNIEC-OSTRAWA REGION IN CHANGE OF MANGANESE AND IRON CONTENTS IN DIRECTIONAL FALL-OUT IN BRENNA VILLAGE

SUMMARY

The purpose of this work was to obtain the complex data of the occurrence of iron and manganese in dust directional fall-out. The samples were collected in Brenna village, which is known for very good recreational conditions, in three sampling locations in the period: 1992-1996 and 1999-2000. The Fe and Mn contents in collected samples were determined by AAS method.

The concentrations of water-soluble and water-insoluble Fe and Mn compounds in dust directional fall-out were higher in the first period of research (1992-1996) than in the second period (1999-2000).

The results obtained during the period from 1992 to 2000 show that the long term emission was the main source of contamination of the environment in Brenna by the compounds of iron and

manganese. Local emission and traffic emission were less important sources of contamination by these compounds, especially in the second period of research (1999-2000).

PÍSMIENNICTWO

1. *Burczyk J., Wiechula D., Mirosławski J., Dorda E., Paukšto A., Rochel R., Kwapuliński J.*: Kontaminacja roślin w zasięgu emisji przemysłowej na przykładzie Cieszyna. *Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów* 1996, 4, 124-128.
2. *Hławiczka S., Hallala P., Polewko H.*: Air quality of Brama Morawska Region and transboundary transport of sulphur dioxide. *Ekol. Pol.* 1989, 37, 1-2, 83-95.
3. *Kwapuliński J., Mirosławski J., Kalita T.*: Usability of directional dust sampler for estimating the air pollution. *Environ. Protection Eng.* 1986, 4, 81-87.
4. *Sarosiek J., Mirosławski J., Kwapuliński J., Paukšto A., Wiechula D., Ahmed A. H. Manasar Al-Sanawy*: Współwystępowanie Me^{+n} w pyłe zdeponowanym na liściach drzew w lasach Beskidu Zachodniego. *Acta Universit. Wratislav.* 1997, 1926, 49-62.

BARBARA SYMANOWICZ, STANISŁAW KALEMBASA

ZAWARTOŚĆ ŻELAZA I MANGANU W WĘGLACH BRUNATNYCH I ICH POPIOŁACH

THE CONTENT OF IRON AND MANGANESE IN BROWN COALS AND THEIR ASHES

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej
Akademia Podlaska
08-110 Siedlce, ul. Prusa 14
Kierownik: prof. zw. dr hab. S. Kalembasa

Oznaczono zawartości Fe i Mn w węglach brunatnych odmian ziemistych pochodzących z pięciu polskich kopalni i w popiołach z węgla brunatnego pochodzących z czterech elektrowni.

WSTĘP

Ważnym problemem dla ochrony środowiska jest zagospodarowanie olbrzymich ilości nadkładu węgla brunatnego odmiany ziemistej o niskiej wartości energetycznej oraz popiołów otrzymanych ze spalania węgla brunatnego w elektrowniach. Popioły składowane nawałachach szybko przysychają i pylą, tworząc uciążliwe warunki dla otoczenia. Węgiel brunatny oraz popioły z węgla brunatnego stosowane są w produkcji roślinnej w różnych formach [1, 4, 9, 10, 13]. Korzystne działanie węgla brunatnego uwidacznia się w jego bezpośrednim działaniu [9, 14], jako surowca do produkcji nawozów organiczno-mineralnych [1, 13], oraz mieszanek węgla brunatnego z osadami ściekowymi [11]. Węgłe brunatne odmian ziemistych mogą być niekonwencjonalnym źródłem substancji organicznej i składników pokarmowych w glebie, a popioły węgla brunatnego z elektrowni źródłem składników mineralnych posiadających właściwości odkwaszające. Węgłe brunatne odmian ziemistych i ich popioły stosowane są w dawkach 30 -100 t/ha, a zatem należy wziąć pod uwagę, że w materiałach tych zawarte są znaczne ilości składników pokarmowych roślin. Składniki pokarmowe w węglach brunatnych i ich popiołach są rozmieszczone równomiernie i w takich proporcjach, jakich są potrzebne roślinom [9, 15].

Celem badań było określenie zawartości Fe i Mn w wybranych węglach brunatnych oraz popiołach z węgla brunatnego.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Węgłe brunatne wykorzystane do badań pochodziły z pięciu kopalni (Sieniawa, Konin, Bełchatów, Adamów, Turów) a popioły z węgla brunatnego z czterech elektrowni (w Adamowie, Bełchatowie, Koninie i Turowie). Próbkę węgla brunatnego wysuszono w 105°C, dokładnie rozdrobniono do

średnicy poniżej 0,5 mm, a następnie poddano mineralizacji w piecu muflowym (temp. 500-550°C). Uzyskane popioły po mineralizacji oraz popioły z węgla brunatnych pobrane w elektrowniach rozpuszczono w 5 cm³ 6 mol/dm³ HCl, jego nadmiar odparowano do sucha na łaźni wodnej. Następnie chlorki przeniesiono 10 cm³ 10% HCl przez sączek twardy do kolb miarowych. Zawartość Fe i Mn w badanych wyciągach oznaczono metodą ICP-AES na spektrometrze firmy Perkin Elmer Optima 3200 RL [16].

WYNIKI

W tabeli I przedstawiono zawartość Fe i Mn w polskich węglach brunatnych. Średnia zawartość żelaza wynosiła 7041 mg/kg s.m. Najwyższą koncentracją Fe charakteryzował się węgiel brunatny z Sieniawy, którego złoża są wyeksploatowane. Zawartość żelaza w pozostałych węglach była uzależniona od pochodzenia, budowy petrograficznej i wynosiła od 1146 mg/kg s.m. w węglu brunatnym z Konina do 6291 mg/kg w węglu z Turowa. Obliczona wartość współczynnika zmienności dla zawartości żelaza w badanych próbkach była zróżnicowana. Najwyższą wartość 8,51% uzyskano dla węgla z Konina, a najniższą 0,40% dla węgla brunatnego z Adamowa. Średnia zawartość manganu w badanych węglach wynosiła 200,2 mg/kg s.m. Najwyższą zawartością charakteryzował się węgiel z Kopalni Węgla Brunatnego w Adamowie, natomiast najniższą (44,5 mg/kg) węgiel brunatny z Konina. Współczynnik zmienności dla zawartości Mn w badanych próbkach wynosił od 2,50% do 32,4%.

W tabeli II zestawiono zawartości Fe i Mn w popiołach z węgla brunatnych pochodzących z elektrowni Adamów, Belchatów, Konin i Turów. Najwyższą zawartością żelaza

Tabela I. Zawartość (mg/kg s.m.) żelaza i manganu w węglu brunatnym
The content (mg/kg of D.M.) of iron and manganese in brown coals

Kopalnie Węgla Brunatnego	Wartości			Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności %
	średnie	minimalne	maksymalne		
Żelazo					
Sieniawa	19600	18766	20533	763	3,89
Konin	1146	1043	1243	97,6	8,51
Bełchatów	2680	2596	2763	72,7	2,71
Adamów	5487	5460	5513	22,1	0,40
Turów	6291	6100	6483	178	2,84
Średnia	7041				
Mangan					
Sieniawa	86,8	61,2	113,3	22,9	26,4
Konin	44,5	28,3	61,0	14,4	32,4
Bełchatów	91,7	75,8	108,0	14,5	15,8
Adamów	422,2	410,0	435,0	10,7	2,5
Turów	356,0	338,7	377,0	13,9	3,9
Średnia	200,2				

Tabela II. Zawartość (mg/kg s.m.) żelaza i manganu w popiołach z węgla brunatnego
The content (mg/kg of D.M.) of iron and manganese in ashes of brown coals

Elektrownie	Wartości			Odchylenie standardowe	Współczynnik zmienności %
	średnie	minimalne	maksymalne		
Żelazo					
Adamów	41567	41400	41700	125	0,30
Belchatów	18533	16300	20700	1760	9,50
Konin	21933	21700	22200	205	0,94
Turów	25866	17700	33700	7843	30,3
Średnia	26974				
Mangan					
Adamów	3010	2990	3030	16,3	0,05
Belchatów	286	268	298	11,7	4,09
Konin	1920	1900	1955	24,8	1,29
Turów	324	258	403	60,8	18,8
Średnia	1385				

ogółem charakteryzował się popiół pochodzący z elektrowni Adamów (41567 mg/kg). Jest on mieszaniną popiołu z II i III strefy elektrofiltrów łącznie z żużlem, stąd też tak wysoka zawartość żelaza. W pozostałych popiołach zawartość żelaza kształtowała się na zbliżonym poziomie (od 18533 mg/kg s.m. dla Belchatowa do 25866 mg/kg dla Turowa). W elektrowni Belchatów, Konin, Turów popioły drobne z lejów II i III rzędu są transportowane na hałdy metodą mokrą (rurami) w postaci zawiesiny wodnej. Posiadają one mniejszą wartość odkwaszającą. Współczynnik zmienności zawartości żelaza w popiołach osiągnął najwyższą wartość dla popiołu z Turowa (30,3%), a najniższą (0,30%) dla popiołu z Adamowa. Średnia zawartość manganu w badanych popiołach wynosiła 1385 mg/kg. Najniższą koncentracją charakteryzowały się popioły z Belchatowa i Turowa (286 i 324 mg/kg s.m.), przy czym badane próbki popiołów z elektrowni Turów i Belchatów wykazywały znaczną zmienność zawartości Mn.

DYSKUSJA

Oznaczone zawartości żelaza w węglach brunatnych są zbliżone do jego zawartości w oborniku – 5080 mg/kg [2, 7], osadach ściekowych – 5076 mg/kg s.m. i wermikompostach – 4255 mg/kg s.m. [6]. Również zawartość manganu kształtowała się podobnie jak oznaczona w innych badaniach w glebach, oborniku, gnojowicy, osadach i wermikompostach [2, 3, 6, 7]. *Hryńczuk i Weber* [4] wykazali w swoich badaniach, że zawartość Fe i Mn w kukurydzy nawożonej osadem ściekowym, kompostem osadu ściekowego ze słomą, węglem brunatnym, obornikiem oraz NPK nie wykazywała istotnych różnic.

Spalanie węgla brunatnego powoduje przemiany zawartych w nim związków żelaza. Powstaje magnetyt i inne minerały posiadające właściwości ferromagnetyczne. Oznaczone

zawartości Fe i Mn w popiołach z węgla brunatnych potwierdzają wyniki uzyskane w innych badaniach [5, 15]. Stosowany w badaniach połowych popiół z węgla brunatnego wpłynął na zwiększenie plonu ziemniaków i mieszanki zbożowej w przeciwieństwie do zastosowanego wapniaka mielonego i kredy jeziornej [15]. W badaniach wazonowych [12] lepsze efekty w plonach kukurydzy uzyskano na obiektach gleba+osady+popiół z węgla brunatnego niż na obiektach gleba+osady+CaO.

WNIOSEK

Średnie zawartości żelaza w polskich węglach brunatnych i w ich popiołach oraz manganu w węglach brunatnych i w popiołach wskazują na nie jako na potencjalne źródło tych składników dla roślin.

B. Symanowicz, S. Kalembasa

THE CONTENT OF IRON AND MANGANESE IN BROWN COALS AND THEIR ASHES

SUMMARY

The determination of Fe and Mn was done in brown coals from somewhere 5 mines (Sieniawa, Konin, Bełchatów, Adamów, Turów) and in ashes produced as waste in 4 electricity power plants (Adamów, Bełchatów, Konin and Turów). Ashes obtained from brown coals after mineralization and ashes from power station were dissolved in HCl. The total content of Fe and Mn in investigated samples of brown coals and their ashes were determined by method ICP-AES. In brown coals the mean content of Fe reached 7041 mg/kg of D.M. The content of Mn (mean value reached 200,2 mg/kg of D.M.). In ashes the mean value of Fe reached 26974 mg/kg of D.M. The concentration of Mn – mean value for all investigated ashes reached 1385 mg/kg of D.M.

PIŚMIENNICTWO

1. *Berbesiewicz A., Nowosielski O.*: Możliwości rolniczego wykorzystania węgla brunatnego. Post. Nauk Roln., 1976, 1, 69.
2. *Filipek-Mazur B., Mazur K., Gondek K.*: Wpływ nawożenia wermikompostem na plon i rozmieszczenie metali ciężkich w kukurydzy. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2000, 472, 225-233.
3. *Grzegorzczak S.*: Zawartość miedzi, manganu, cynku i żelaza w liściach roślin motylkowatych z naturalnych siedlisk łąkowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 1996, 434, 569-576.
4. *Hryńczuk B., Weber R.*: Wartość nawozowa kompostów z osadu ściekowego, słomy i węgla brunatnego. Mat. I Konf. Nauk.-Tech. :Kompostowanie, użytkowanie kompostu”. Puławy – W-wa, 1999.
5. *Kabata-Pendias A., Pendias H.*: Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, W-wa, 1999.
6. *Kalembasa D.*: Skład chemiczny wermikompostów. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 2001, 475, 271-279.
7. *Kalembasa D.*: Zawartość makro- i mikroskładników w wermikompostach. Zesz. Nauk. AR Kraków, Sesja Nauk. 2001, 75(372), 189-192.
8. *Kalembasa D., Pakula K., Becher M.*: Sekwencyjne wydzielone frakcje żelaza i manganu z gleb wzbogaconych w żelazo. Roczn. Gleb., t. LII, suplement, 2001, 183-190.
9. *Kalembasa S., Tengler S.*: Wykorzystanie węgla brunatnego w nawożeniu. WSR-P, Siedlce, 1992.

10. *Kalembasa S., Symanowicz B.*: Przetwarzanie osadów ściekowych z użyciem węgla brunatnego. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 1995, 422, 75-85.
11. *Kalembasa S., Symanowicz B.*: Przydatność węgla brunatnego i osadu pościekowego oraz ich mieszanin w nawożeniu życicy wielokwiatowej. Cz. II. Wpływ węgla brunatnego i osadu pościekowego oraz ich mieszanin na zmiany składu chemicznego życicy wielokwiatowej. Fol. Univ. Agric., 1999, (77) Stetin 200, 141-144.
12. *Kalembasa S., Wysokiński A.*: Using a mixture of ash from brown coal with waste activated sludges as a possibility of their ecological utilization. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 1999, 64, 181-187.
13. *Maciejewska A., Kwiatkowska J.*: Wykorzystanie preparatów z węgla brunatnego do zagospodarowania gruntów pogórnich. Acta Agrophysica, 2002, 73, 243-250.
14. *Maciejewska A.*: Węgiel brunatny jako źródło materii organicznej w glebie. Substancje humusowe w glebach i nawozach. Rd. B. Dębska, S. Gonet, PTSH, 2003, 39-59
15. Prace Komisji Naukowych PTG: Możliwości rolniczego wykorzystania popiołu z węgla kamiennego i brunatnego, 1989, 113, 59-112.
16. *Szczepaniak W.*: Metody instrumentalne w analizie chemicznej. PWN, W-wa, 1996.

MARTA WARDAS¹, MACIEJ PAWLIKOWSKI¹, ROBERT SZOTA², TOMASZ CZAPLIŃSKI³,
DOROTA CHRAPKIEWICZ¹, JOANNA FIGIEL¹

SEZONOWE ZMIANY KONCENTRACJI ŻELAZA I MANGANU W OSADACH DENNYCH STUDZIENEK WODOŚCIEKOWYCH NA OBSZARZE MIASTA KRAKOWA

SEASONAL CHANGES OF IRON AND MANGANESE CONCENTRATIONS IN SEWAGE EFFLUENT FROM SEDIMENT WELL-TRAPS IN THE CITY OF CRACOW

¹Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Akademia Górniczo-Hutnicza
30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30
e-mail: mw@geol.agh.edu.pl
Dziekan: dr hab. inż. T. Słomka, prof. AGH

²Zarząd Gospodarki Komunalnej w Krakowie

³Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji S.A. w Krakowie

W próbkach osadów ściekowych powstających w obiektach kanalizacji deszczowej głównych ulic Krakowa, pobranych w czterech sezonach 2002/03 oceniono zawartość Fe i Mn, oraz skład ziarnowy i mineralny, a także zmiany wskaźników fizykochemicznych środowiska wodnego osadów, jak pH, potencjału oksydacyjno-redukcyjnego Eh i przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW).

WSTĘP

Przykładem dobrze rozpoznanej antropopresji jest zjawisko kwaśnych deszczów [8], powodujące m.in. rozpuszczanie węgla wapnia, komponentu zapraw budowlanych, które prowadzi do niszczenia budowli [10]. Skutkiem rozpuszczania i dezintegracji struktury składniki materiałów konstrukcyjnych docierają do ziemi w formie pyłów, zawiesiny czy rozтворów [7]. W rejonach zurbanizowanych, przy okazji deszczów nawalnych, frontalnych czy rozlewnych, czyszczenia, odladzania, uszorstniania chodników i ulic, razem ze spływem powierzchniowym związki naturalne i antropogeniczne, z dużym udziałem zanieczyszczeń pochodzenia komunikacyjnego, trafiają zarówno do cieków powierzchniowych, jak i systemów kanalizacyjnych. Separatory instalowane na wylotach kolektorów deszczowych, mają za zadanie chronić cieki wodne przed nadmierną ilością zanieczyszczeń stałych, natomiast studzienki wodościekowe, to osłona dla systemów kanalizacyjnych [9]. Niekiedy w czasie intensywnych deszczów lub niedrożności kanalizacji następuje wybijanie studzie-

nek kanalizacyjnych i wypływanie ścieków powodujące zalewanie terenu i wynoszenie osadów ze studzienek, czy kolektorów [6]. Osady te w znacznie większym stopniu niż ścieki mogą wywoływać zakłócenia w ekosystemach wodnych, a w kanałach powodować utrudnianie przepływu ścieków, zmianę ich składu i w konsekwencji zakłócenie prawidłowego funkcjonowania oczyszczalni.

W infrastrukturze wodno-kanalizacyjnej betonowe, ceramiczne, metalowe i inne elementy konstrukcji kolektorów i studzienek ulegają korozji, również natury biologicznej, „wzbogacając” osady ściekowe w materiał, z którego są zbudowane. Występowanie w osadach i ściekach składników potencjalnie agresywnych, o właściwościach korozyjnych, dostarczanych z zewnątrz lub powstających *in situ* może być przyczyną awarii, a nawet groźnych w skutkach katastrof budowlanych, komunikacyjnych czy środowiskowych. Z tego względu jakość osadów gromadzących się w komunalnych obiektach sieci kanalizacji deszczowej i sanitarnej (skład ziarnowy i mineralny, obecność faz pochodzenia przemysłowego, zawartość metali ciężkich, substancji organicznej) może być dobrym wskaźnikiem zanieczyszczenia miasta, a także występowania materiałów podatnych na korozję, warunków jej sprzyjających lub osadów o właściwościach korozyjnych. Zagadnienie to nie jest jednak dokładnie rozpoznane [4, 9], dlatego próba sporządzenia klasyfikacji stopnia zanieczyszczenia osadów ściekowych i ich korozyjności wobec infrastruktury kanalizacyjnej stanowi cel ostateczny prowadzonych badań. Zweryfikowanie postawionych założeń, na przykładzie objętego badaniami systemu kanalizacyjnego Krakowskiego Zespołu Miejskiego (KZM), naświetli warunki obciążenia i eksploatacji obiektów kanalizacyjnych, tego typu miasta, jak Kraków, co powinno mieć proste przełożenie na inne, mniej skomplikowane systemy.

Najstarsze kanały Krakowa liczą nawet ponad 100 lat. Znakomita ich większość, tj. ok. 70%, wykonana jest z betonu – materiału najbardziej narażonego na korozję, pozostałe z cegły i kamionki. Obecnie większość kolektorów o wymiarach powyżej 400 mm jest realizowana z obojętnych chemicznie tworzyw sztucznych, a o wymiarach mniejszych z kamionki nowej generacji. Studzienki kanalizacyjne nadal wykonywane są w technologii tradycyjnej, z żelbetu, chociaż również stosuje się budowlę monolityczne, wykonane z tego samego materiału co kanały. Kanalizacja miasta Krakowa, podzielona jest na 38 podzlewni, funkcjonujących w systemie ogólnospławnym (w centralnych rejonach miasta) – pod zarządem MPWiK i rozdzielczym (na obrzeżach, w sąsiedztwie rzek) – kanalizacja deszczowa, w gestii ZGK. Nie są skanalizowane jedynie tereny peryferyjne Krakowa. Łączna długość sieci wynosi ponad 1265 km, odpowiednio: kanały sanitarne ok. 370, kanały ogólnospławne ok. 570, kanały deszczowe ok. 27 i przyłącza domowe ok. 296 km.

Wstępnym etapem badań jest określenie w osadach studzienek wodościekowych zawartości Fe i Mn i jej sezonowej zmienności, a także pH, przewodności elektrolitycznej właściwej (PEW) i potencjału Eh.

MATERIAŁ I METODY

Rejon pobierania próbek wyznaczono w centralnej części Krakowa, w miejscach o wysokim natężeniu ruchu drogowego. Próbkę osadów ze studzienek wodościekowych, zlokalizowanych na poboczach ulic, przy granicy z chodnikami lub pasami zieleni, pobrano w czterech sezonach na przełomie roku 2002 i 2003. Jednorazowo, dla celów porównawczych, w sezonie jesiennym pobrano także

gleby z pasów zieleni, w bezpośrednim sąsiedztwie studzienek. Osady ściekowe (26 próbek) w poszczególnych sezonach pobierano jednego dnia, w kilkudniowym bezdeszczowym okresie.

Do pobierania osadów używano czerpaka na ramieniu teleskopowym, o pojemności 2000 ml, nie oddzielając osadów od fazy płynnej, natomiast do gleby, laski glebowej, umożliwiającej pobranie próbek z 10-cio centymetrowej warstwy powierzchniowej. Na krawężniku zaznaczano symbole nadane miejscom pobrania próbek, dokumentowane rejestracją z wykorzystaniem odbiornika GPS. Studzienki wodościekowe przed każdym sezonem były opróżniane i dokładnie oczyszczane. Probki wzięto w części południowej i północnej miasta, w obrębie obu Rynków; Głównego i Podgórskiego, a także na granicy z Nową Hutą. Teren pobierania próbek umownie podzielono na 9 obszarów, rejonów ulic: Zakopiańskiej, Ronda Mateczny, Ronda Grunwaldzkiego, Alei Trzech Wieszczy, Opolskiej, Rynku Głównego, Rynku Podgórskiego, Limanowskiego i Nowohuckiej. Taki schemat wykorzystano także do prezentacji wyników badań.

W próbkach osadów ściekowych standardowymi metodami pomierzono pH (wszystkie sezony), PEW (lato, jesień) oraz Eh (w sezonie letnim), w większości przypadków dopiero w laboratorium, ze względu na zbyt duży ruch uliczny. Niektóre próbki osadów pozbawione były wody, z tego względu pomiary nie były możliwe, czasem w osadach słabo nawodnionych rezygnowano z pomiaru PEW. Badania zawartości metali ciężkich w próbkach osadów ściekowych i gleb przeprowadzono na wydzielonych frakcjach ziarnowych, określając ich wagowe udziały procentowe. W celu wyeliminowania z analizy ziaren grubszych próbki gleb (powietrznie suche, rozdrobnione w móżdżerku agatowym) przesiewano na sucho przez sita polietylenowe o średnicy oczek 2 mm, natomiast z osadów ściekowych na mokro wydzielono frakcje (mm); >2 , $2-0,18$ i $<0,18$ mm. Większość analiz zawartości metali przeprowadzono dla frakcji drobniejszej od 0,18 mm, kilka próbek z jesiennego pobierania dodatkowo rozdzielono na frakcje $0,063-0,020$ i $<0,020$ mm. Ekstrakcję metali przeprowadzano w mineralizatorze (TH3), w temperaturze 130°C (2 godziny); traktując 0,5000 g próbki osadu (1,0000 g próbki gleby) 10 ml (20 ml) stężonego HNO_3 . Stężenia metali w roztworach oznaczono metodą AAS (PYE UNICAM – SP9), z wyjątkiem pierwszego (jesiennego) pobrania osadów, gdzie zastosowano metodę ICP – MS (PERKIN ELMER). Wybrane próbki z pozostałych pobrań kontrolowano obiema metodami (międzylaboratoryjne porównanie).

WYNIKI

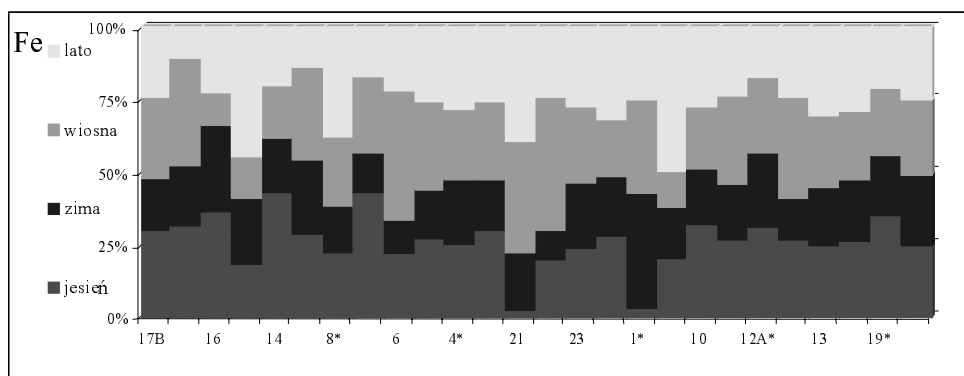
Jednym z ważnych elementów badań osadów ściekowych jest dokładny opis makroskopowy tego typu próbek środowiskowych, o niejednoznacznym pochodzeniu, niejednorodnych, wykazujących zmienne zawadnienie. W większości przypadków osady ściekowe były ciemno-szarego koloru, niekiedy zawierały szczątki organiczne – detrytus lub substancje ropopochodne. Osady jasne zdarzały się jedynie w sezonie letnim. Najwięcej próbek osadów suchych stwierdzono w okresie zimowym (7) i wiosennym (5), pojedyncze próbki w okresie letnim i żadnych w sezonie jesiennym. Przeprowadzone za pomocą lupy binokularnej i mikroskopu polaryzacyjnego obserwacje składników mineralnych i fazowych, wykazały obecność ziaren kwarcu o zmiennej wielkości i obtoczeniu, obok minerałów nieprzezroczystych, agregatów substancji organicznej i minerałów ilastych. Pod względem składu ziarnowego, choć próbki wykazywały duże wahania sezonowe, osady ściekowe można było określić jako droбноziarniste, gdyż dominowała frakcja $<0,18$ mm, ze średnim udziałem ponad 60%.

Na tym etapie nie inwentaryzowano stopnia skorodowania pobocza, stanu technicznego studzienek wodościekowych ani materiałów, z których one, jak również kratki ściekowe zostały wykonane. Nie analizowano także morfologii terenu, kierunku spływów, bliskości

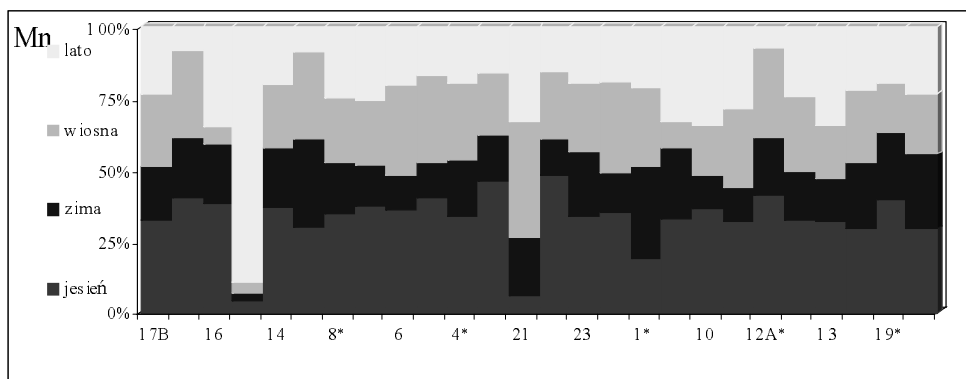
pasa zieleni, natężenia ruchu, czy zagospodarowania przestrzennego, co niewątpliwie mogło mieć wpływ na charakter i stopień zanieczyszczenia uzyskanej próbki osadów.

Sezonowe, względne (%) zróżnicowanie koncentracji Fe i Mn w osadach ściekowych przedstawione na wykresach (Ryc. 1 i 2) to efekt zmiennego składu ziarnowego i mineralnego, niejednakowego obciążenia środowiska emisjami z przemysłu, transportu i gospodarki komunalnej, a także stopnia korozji elementów infrastruktury kanalizacyjnej, wynikającej z jej wieku i stanu technicznego. Różnice stężeń Fe i Mn w próbkach osadów mogły wynikać z sezonowych zmienności pH i wrażliwego na obecność fazy wodnej wskaźnika oksydacyjno-redukcyjnego Eh. Ten ostatni parametr odzwierciedla w pewnym sensie natlenienie osadów, podatność na gnicie, wynikające m.in. z ilości substancji organicznej i uziarnienia.

Kontrolowane w osadach parametry, a mianowicie pH (6,14-10,62), PEW (0,13-5,17 mS) i Eh (od -292 do -106 mV), wykazywały duże zróżnicowanie i brak jednoznacznego sezonowego ukierunkowania. Jedynie pH osadów wykazywało wyraźnie wyższe wartości



Ryc. 1. Zmienność (%) sezonowa zawartości Fe w osadach ściekowych (fr. <0,18 mm).
Seasonal variability (%) of contents of Fe in sewage sediments (fr. <0,18 mm).

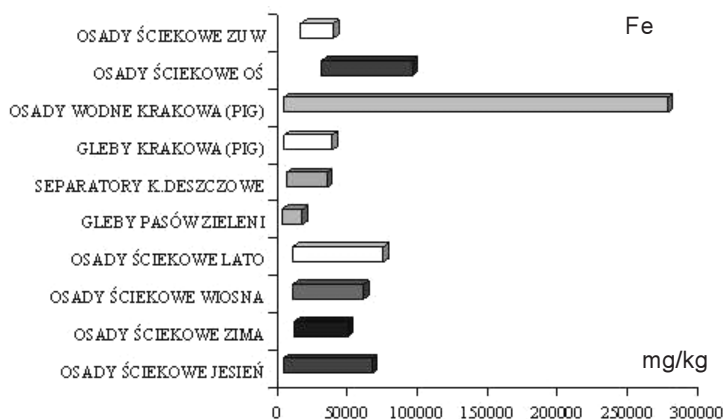


Ryc. 2. Zmienność (%) sezonowa zawartości Mn w osadach ściekowych (fr. <0,18 mm).
Seasonal variability (%) of contents of Mn in sewage sediments (fr. <0,18 mm).

w sezonie wiosennym, co mogło wynikać z napływu do studzienek, wraz z roztopami, większej ilości solanki i innych składników, używanych do zimowego utrzymywania dróg – odladzania i uszorstniania nawierzchni.

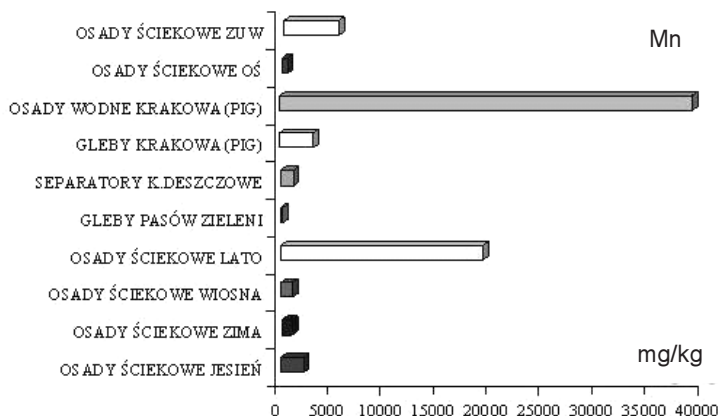
DYSKUSJA

Interpretacja sezonowej zmienności koncentracji Fe i Mn, podobnie jak różnic między osadami ze studzienek, jest trudna i niejednoznaczna. Badania tego typu, mało rozpowszechnione, a jak się wydaje ważne, mogą dostarczyć istotnych wskaźnikowych danych o stanie



Ryc. 3. Zakresy zawartości (mg/kg) Fe w osadach ściekowych (fr. <0,18 mm) oraz w innych próbkach z rejonu Krakowa.

Range of contents of Fe (mg/kg) in sediments (fr. < 0,18 mm) and in other environmental samples, from the area of Cracow.



Ryc. 4. Zakres zawartości (mg/kg) Mn w osadach ściekowych (fr. <0,18 mm) oraz w innych próbkach środowiskowych z rejonu Krakowa.

Range of contents of Mn (mg/kg) in sewage sediments (fr. < 0,18 mm) and in other environmental samples from the area of Cracow.

zanieczyszczenia środowiska i warunkach eksploatacji kanałów. Ocena wyników zawartości zanieczyszczeń, jest także skomplikowana, bo nie ma unormowań prawnych jednoznacznie kategoryzujących badane próbki. Ustawodawca nie wymienia w katalogu odpadów osadów z dna obiektów kanalizacyjnych. Jak się wydaje, może najbliższe charakterem do tego typu próbek środowiskowych, są osady omawiane w rozporządzeniu [1] o rodzajach oraz stężeniach substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony, jednak w nim nie ma normatywów dla Fe i Mn. Podobnie jak nie wprowadza się ograniczeń maksymalnych ilości tych pierwiastków w komunalnych osadach ściekowych [2], a także standardach jakości gleby czy ziemi [3]. Pozostaje zatem odniesienie się do badań własnych i monitoringowych PIG prowadzonych dla innych komponentów środowiska w rejonie Krakowa. Na wykresie (Ryc. 3 i 4) pokazano zakresy wartości (mg/kg) skrajnych dla Fe i Mn w osadach ze studni wodościekowych.

PODSUMOWANIE

Fe i Mn to bardzo ważne, wrażliwe na zmiany jakości środowiska, wskaźnikowe metale ciężkie, a ich formy mineralne i chemiczne charakteryzują się wysokimi właściwościami sorpcyjnymi. Mają wielorakie zastosowanie w przemyśle i gospodarce, stąd ich szerokie zakresy koncentracji w komponentach środowiska. Pierwiastki te odgrywają istotną rolę dla zdrowia i życia człowieka [5]. Z tego względu ważne jest kontrolowanie sposobów i skali ich dostarczania do środowiska, a także mechanizmów uruchamiania i kumulacji. Jedynie aktualna wiedza na temat sezonowej zmienności koncentracji Fe i Mn w osadach ściekowych, stanowić będzie istotny wskaźnik, pomocny przy określaniu jakości osadów ściekowych, stopnia ich korozyjności w stosunku do elementów infrastruktury kanalizacyjnej i właściwości sorpcyjnych wobec innych metali ciężkich.

M. Wardas, M. Pawlikowski, R. Szota, T. Czapliński, D. Chrapkiewicz, J. Figiel

SEASONAL CHANGES OF IRON AND MANGANESE CONCENTRATIONS IN SEWAGE EFFLUENT FROM SEDIMENT WELL-TRAPS IN THE CITY OF CRACOW

SUMMARY

Sediments that appear in sewage system constructions were determined on the basis of examination of samples from sewage catch pits of main streets of Cracow. Sampling was carried out in four seasons. Concentration of Fe and Mn was estimated, taking into account granulation and phase composition of sewage sediments. Changeable influence of physico-chemical indicators of aquatic environment: pH, Eh and PEW were also considered. Seasonal differentiation of Fe and Mn concentration in sewage sediments results from variable environment pollution by industry, transport and municipal economy. Corrosion of sewage infrastructure cannot be neglected either. Qualitative phase composition of bottom sediments of sewage systems have indicated a degree of environmental pollution as well as conditions of infrastructure of Cracow Conurbation pipe-away sewage system.

PIŚMIENNICTWO

1. Dz.U. 2002.55.498 (R) Rodzaje oraz stężenia substancji, które powodują, że urobek jest zanieczyszczony.
2. Dz.U.2002.134.1140 (R) Komunalne osady ściekowe.
3. Dz.U.2002.165.1359 (R) Standardy jakości gleby oraz standardy jakości ziemi.
4. *Garbarczyk K.*: Charakterystyka osadów powstających w obiektach kanalizacji deszczowej – wpustach ulicznych i lokalnych urządzeniach do podczyszczania ścieków opadowych. w: *Charakterystyka i zagospodarowanie osadów ściekowych*, Bydgoskie Towarzystwo Naukowe. Prace Wydz. Nauk Techn. Seria A. Bydgoszcz 2000, 30, 87-94.
5. *Grabińska-Loniewska A.*: Biologiczne przemiany żelaza i manganu w środowisku oraz urządzeniach wodociągowych i ciepłowniczych. *Wodociągi i kanalizacja*. Warszawa 2000, 6, 1-125.
6. *Osmulski-Mróż B.*: Zasady kształtowania jakości wody w małych ciekach na terenach miejskich; w: *Podstawy gospodarki wodno-ściekowej w miastach i osiedlach; Zasady ograniczania wpływu systemów kanalizacyjnych na wody powierzchniowe*, red. *B. Osmulski-Mróż*. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa 1990, 2, 45-71.
7. Sucha i mokra depozycja pierwiastków w województwie krakowskim w latach 1992-1996.: PIOŚ. WIOŚ w Krakowie. Kraków 1997, 1-88.
8. *Turzański K. P.*: Zanieczyszczenia wód opadowych południowej Polski. Kwaśne deszcze i ich monitoring. *Zeszyty Naukowe AGH. Sozologia i sozotechnika*. Kraków 1991, 34, 1-147.
9. *Wardas M., Pawlikowski M., Korzeniak A. Basińska A., Szota R., Kłęk M.*: Heavy metals in sediments of water and wastewater system in Cracow., *Environment Protection Engineering*. Wrocław 2002, 28(1), 35-41.
10. Zanieczyszczenia zabytków architektury Krakowa spowodowane zanieczyszczeniami atmosfery w: *Cykl: Problemy ekologiczne Krakowa*, red. A. Manecki. Wydawnictwa AGH, Kraków 1995, 17, 1-24.