

Tomasz Słowik^{}, Wiesław Piekarski^{*}, Joanna Tarasińska^{**}*

^{}Katedra Energetyki i Pojazdów*

Akademia Rolnicza w Lublinie

*^{**}Katedra Zastosowań Matematyki*

Akademia Rolnicza w Lublinie

ANALIZA STATYSTYCZNA WPŁYWU ODLEGŁOŚCI I GŁĘBOKOŚCI POBORU PRÓBEK OD DROGI NA ZAWARTOŚĆ NIEKTÓRYCH JONÓW METALI CIĘŻKICH W GLEBIE

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów jonów metali ciężkich w glebach poboczny dróg znajdujących się na terenach chronionych oraz ich analizę statystyczną.

Słowa kluczowe: jony metali ciężkich, model statystyczny, tereny przydrożne, środowisko

Wstęp

Jony metali ciężkich pochodzenia motoryzacyjnego, dostają się do gleb głównie z cząstkami stałymi PM (particulate matter), na których są zaadsorbowane. Do cząstek stałych dostają się one na skutek procesów tarcia współpracujących elementów silnika oraz z zanieczyszczeń zawartych w paliwie po procesach przeróbki paliwa. Ponadto metale mogą pochodzić także z oleju smarującego oraz dodatków metalicznych stosowanych do podnoszenia liczby oktanowej. Oprócz produktów spalania, źródłem cząstek stałych są także zużywające się okładziny sprzęgieł i hamulców oraz opony. Ogólnie więc, stwierdza się występowanie w cząstkach stałych całej gamy pierwiastków, spośród których na uwagę zasługują: ołów (Pb), cynk (Zn), chrom (Cr) i żelazo (Fe) [Jarosz, Marchwińska 1991; Adriano i in. 1998; Knox i in. 1999].

Ołów jest jednym z najlepiej poznanych metali ciężkich, stanowiących duże zagrożenie dla środowiska przyrodniczego i zdrowia człowieka. Pierwiastek ten jest też przedmiotem obszernych badań, których celem jest określenie jego fitoprzy-

swajalności, migracji do wód gruntowych, toksyczności dla organizmów glebowych oraz stopnia włączania do łańcucha żywieniowego. Ołów na ogół nie jest metalem mobilnym, co stanowi największe zagrożenie dla lekkich gleb kwaśnych. Jednak stałe zanieczyszczanie nim, powoduje także degradację gleb ciężkich [Kabata-Pendias, Pendias 1999].

Cynk jest jednym z bardziej ruchliwych metali w glebie, na co wpływają jego formy wymienne, jak i związki z substancją organiczną. Substancje organiczne gleb tworzą niejednokrotnie trwałe wiązania z cynkiem, co jest głównym powodem jego akumulacji w powierzchniowych poziomach gleb mineralnych i w glebach organicznych. Cynk w glebach może ograniczać procesy nitryfikacji, a nawet działać szkodliwie na większość procesów mikrobiologicznych.

Chrom nie podlega silnej fitoakumulacji, niemniej w specyficznych warunkach jest pobierany przez rośliny. Występowanie chromu w glebach jest z reguły pochodną jego zawartości w skałach macierzystych. Mimo to, nie istnieje ryzyko globalnego skażenia środowiska chromem. Jednak lokalne wprowadzanie go do powietrza, gleb i wód powoduje ryzyko dla zdrowia człowieka i środowiska naturalnego.

Żelazo jest jednym z pierwiastków skorupy ziemskiej o bardzo różnorodnych właściwościach geochemicznych. Jest to jeden z najbardziej ruchliwych pierwiastków w glebach. Wzrost mobilności powodują też połączenia organiczne, ułatwiając jednocześnie dostępność żelaza dla roślin. Generalnie udział tego metalu w ogólnym zanieczyszczaniu środowiska nie jest określany, gdyż nie stanowi on zagrożenia dla środowiska. Jednak jako najpowszechniej występujący metal, stanowić może informację o wpływie niektórych elementów antropotechnicznych na środowisko przyrodnicze.

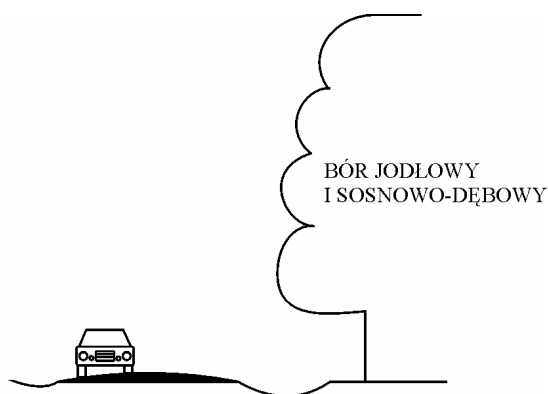
Cel pracy

Celem pracy jest określenie charakteru zmian badanej cechy (zawartości jonów metali ciężkich – Pb, Zn, Cr, Fe) na dwóch poziomach głębokości wraz ze zwiększaniem się odległości od drogi położonej na terenie Roztoczańskiego Parku Narodowego.

Metodyka i wyniki badań

W badaniach analizowano zawartość wybranych jonów metali ciężkich (Pb, Zn, Cr, Fe) w glebie piaszczystej (bielicowej). Obiektami badań były gleby położone przy drodze drugorzędnej, biegnącej z Zamościa przez Roztoczański Park Naro-

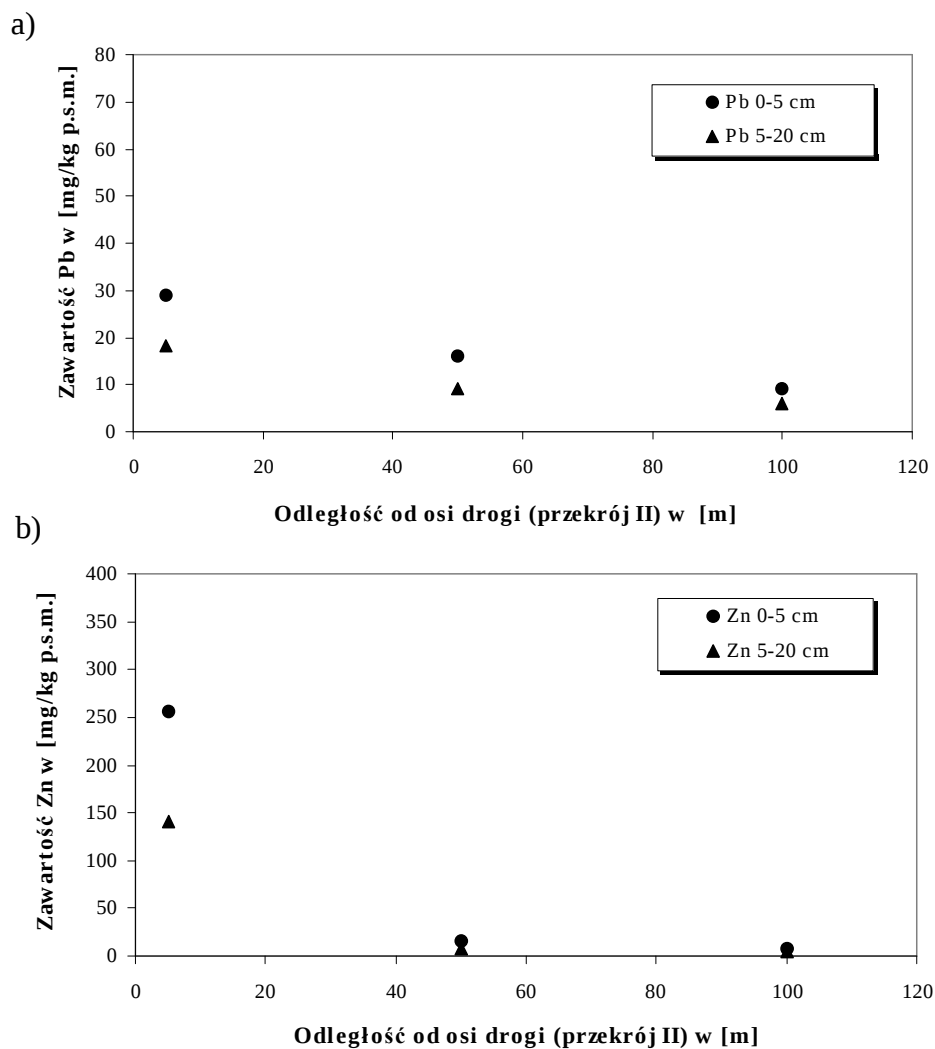
dowy (RPN) do Józefowa (województwo lubelskie). Profile pomiarowe wybrano tak, aby powtarzalność wyników była jak największa i dotyczyły one tylko jednej strony drogi – zalesionej (rys. 1). Odległości pomiędzy poszczególnymi przekrojami wynosiły 5 km. Po analizowanych odcinkach drogowych przejeżdża średnio w ciągu roku 700 pojazdów/dobę, a udział pojazdów ciężkich (powyżej 3,5 Mg) wynosi 10%.



Rys. 1. Profil pomiarowy poboru próbek gleb

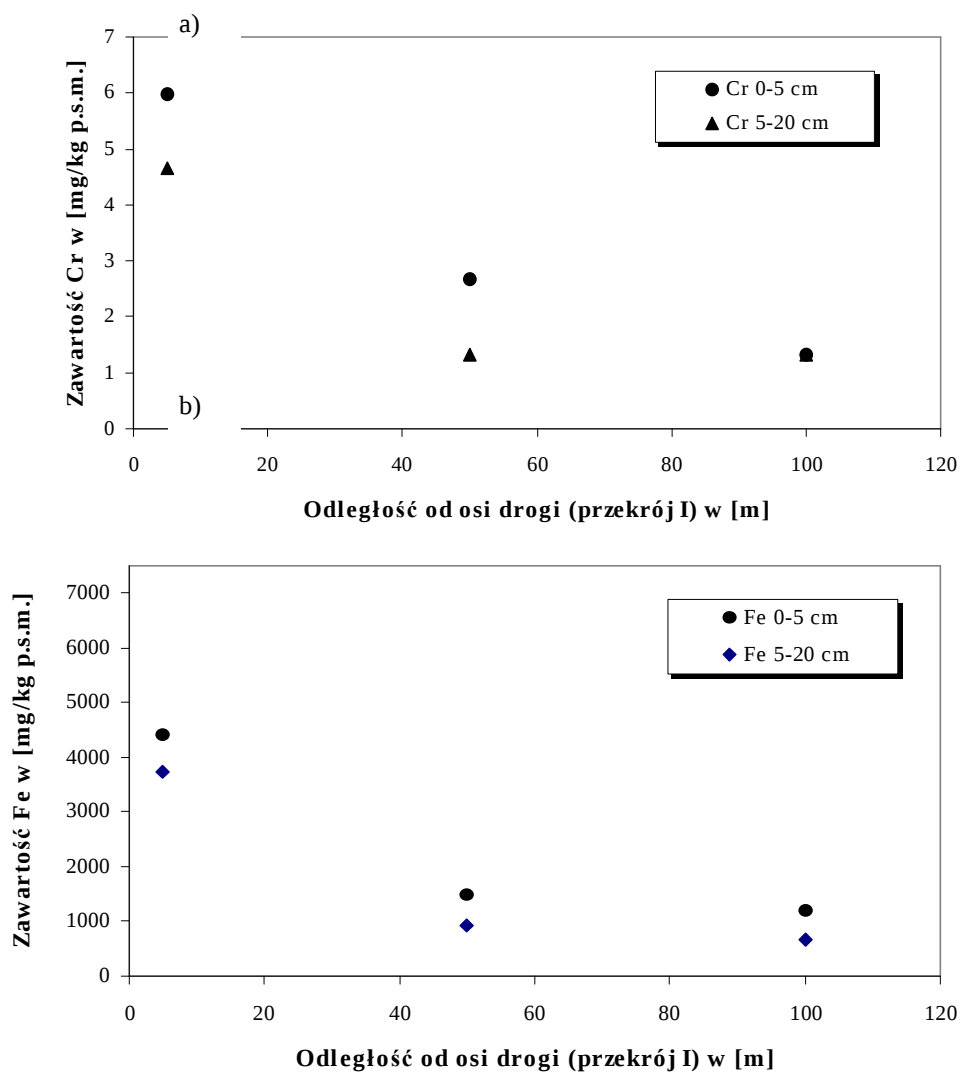
Fig. 1. ???

Próbki gleby do analiz pobrano standardowymi rurkami w okresie letnim. Na jedną próbkę ogólną składało się 20 próbek pierwotnych (jednorazowe pobranie gleby rurką), pobranych z powierzchni 100 m^2 o wymiarach $5 \times 20\text{ m}$. Próbki gleb pobierano z dwóch głębokości 0-5 i 5-20 cm oraz z trzech odległości od drogi 5, 50 i 100 m. Odległości te były mierzone od osi drogi do środka powierzchni terenu w kształcie prostokąta ułożonego równolegle do osi drogi. W sumie z trzech profili zebrano 18 próbek ogólnych, czyli 9 z głębokości 0-5 cm i 9 z głębokości 5-20 cm. Tak zebrane próbki ogólne wysuszono i przesiano sitem o średnicy oczek 1 mm. Następnie próbki przewieziono do Stacji Chemiczno-Rolniczej, akredytowanej przez DAP (Deutsches Akkreditierungssystem Prüfwesen) GmbH wg DIN EN ISO/IEC 17025:2000. W laboratorium próbki gleb rozdrobniono i poddano oznaczeniu uzyskując wyniki podane w tabeli 1. Natomiast przykładowe wykresy średnich zawartości jonów metali ciężkich w poszczególnych profilach zaprezentowano na rysunkach 2 i 3.



Rys. 2. Przykładowy wykres średniej zawartości ołowiu a) i cynku b) w glebie w profilu II

Fig. 2. ???
???



Rys. 3. Przykładowy wykres średniej zawartości chromu a) i żelaza b) w glebie w profilu I

Fig. 3. ???
???

Tabela 1. Wyniki badań stężenia metali ciężkich w glebie

Table 1. Results of research on heavy metals concentration in the soil

Profil pomiarowy	Odległość od drogi [m]	Głębokość pobrania prób [cm]	Zawartość metali [mg/kg p.s.m.]			
			Pb	Zn	Cr	Fe
I	5	0-5	24,60	161,50	5,99	4396
		5-20	13,60	93,20	4,66	3730
	50	0-5	13,00	12,60	2,66	1465
		5-20	6,33	5,00	1,33	932
	100	0-5	18,60	10,30	1,33	1199
		5-20	7,33	3,00	1,33	666
II	5	0-5	29,00	256,00	9,66	9990
		5-20	18,30	140,00	10,60	9990
	50	0-5	16,00	15,60	3,66	2264
		5-20	8,99	8,32	3,66	2131
	100	0-5	8,99	7,33	2,00	799
		5-20	5,99	4,00	2,00	666
III	5	0-5	13,30	43,30	5,33	3463
		5-20	10,30	40,00	4,66	2930
	50	0-5	6,33	6,59	1,33	1332
		5-20	4,99	4,66	1,33	1332
	100	0-5	12,00	11,30	2,33	2131
		5-20	5,99	7,99	2,00	2131

W niniejszym artykule dla analizowanych danych przyjęto następujący model statystyczny:

$$y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \gamma_k + e_{ijk}, \quad i = 1, 2, 3; j = 1, 2; k = 1, 2, 3 \quad (1)$$

gdzie

y_{ijk} – zawartość ustalonego pierwiastka w i -tej odległości od drogi ($i=1$ odpowiada odl. 5m, $i=2$ odl. 50m, $i=3$ odl. 100m), na j -tej głębokości ($j=1$ oznacza głębokość 0-5cm, $j=2$ – głębokość 5-20cm), w k -tym miejscu (profilu),

α_i – efekt i -tej odległości,

β_j – efekt j -tej głębokości,

$(\alpha\beta)_{ij}$ – efekt interakcji i -ej odległości i j -tej głębokości,

γ_k – efekt k -tego miejsca,

e_{ijk} – niezależne błędy losowe o rozkładzie normalnym z zerową wartością oczekiwaną.

Na parametry modelu statystycznego (1) nakłada się następujące restrykcje:

$$\sum_i \alpha_i = \sum_j \beta_j = \sum_i (\alpha\beta)_{ij} = \sum_j (\alpha\beta)_{ij} = \sum_k \gamma_k = 0 \quad (2)$$

Wyodrębnienie efektu miejsca pozwala usunąć z błędu eksperymentalnego znane źródło zmienności i w rezultacie łatwiej wychwycić ewentualną zależność badanej zmiennej losowej od głębokości i odległości od drogi. Przyjęty model statystyczny (1) jest analogiczny jak w doświadczeniu dwuczynnikowym założonym w blokach [Okta 1986]. Dla wykrycia istotności wpływu obu czynników (odległości i głębokości) przeprowadzono analizę wariancji w modelu (1). Ponieważ odległość występuje tu na 3 poziomach, między którymi są (prawie) równe odstępstwa to w przypadku stwierdzenia istotnego wpływu odległości i nieistotnej interakcji, można dodatkowo badać 2 składniki regresyjne – liniowy i kwadratowy. Pozwala to określić charakter zmian badanej cechy (zawartości pierwiastka) wraz ze zwiększaniem się odległości od drogi.

Tabela 2. Wyniki ANOVA dla zawartości analizowanych jonów metali ciężkich
Table 2. Results of ANOVA analysis for analysed ions of heavy metals

Analizowany pierwiastek	Źródło zmienności	Stopnie swobody	Sumy kwadratów	Średnie kwadraty	Funkcje testowe	Wartości krytyczne $\alpha=0,05$
Pb	miejsca	2	118,246	59,123	3,888	4,103
	odległości	2	299,369	149,684	9,843	4,103
	głębokości	1	200,000	200,000	13,152	4,965
	interakcja	2	7,828	3,914	0,257	4,103
	błąd	10	152,072	15,207		
Zn	miejsca	2	8414,696	4207,348	2,171	4,103
	odległości	2	52242,391	26121,196	13,479	4,103
	głębokości	1	2648,707	2648,707	1,367	4,965
	interakcja	2	3296,403	1648,202	0,851	4,103
	błąd	10	19379,136	1937,914		
Cr	miejsca	2	23,177	11,588	6,298	4,103
	odległości	2	90,484	45,242	24,588	4,103
	głębokości	1	0,411	0,411	0,223	4,965
	interakcja	2	0,089	0,045	0,024	4,103
	błąd	10	18,401	1,840		
Fe	miejsca	2	18811028	9405514	2,374	4,103
	odległości	2	75256277	37628139	9,497	4,103
	głębokości	1	355887	355887	0,090	4,965
	interakcja	2	31565	15783	0,004	4,103
	błąd	10	39619728	3961973		

Podsumowanie

Gleba pełni wiele bardzo ważnych funkcji w środowisku przyrodniczym, na przykład filtrując i buforując chroni ekosystemy przed nadmiernym przepływem jonów metali ciężkich do innych elementów biosfery. Istotne jest też to, żeby był zachowany warunek równowagi w biogeochemicznym funkcjonowaniu związków i substancji toksycznych, co umożliwi glebie rozłożenie ich całkowicie.

Większość próbek nie przekraczała zerowego stopnia zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi (wg skali IUNG), można więc ogólnie uznać gleby położone przy drogach w RPN za czyste. Jednak wymienione powyżej największe zawartości metali ciężkich, uśrednione z warstw 0-5 i 5-20 cm do ogólnej głębokości 0-20 cm zbliżają się do granicznych wartości zerowego stopnia zanieczyszczenia gleb, a w przypadku cynku zawartość w warstwie 0-20 cm wynosi 198 mg/kg p.s.m. co stanowi I stopień zanieczyszczenia. Są to pojedyncze przypadki, lecz stanowią one sygnał o wzrastającym zagrożeniu zachwiania równowagi w biogeochemicznym funkcjonowaniu gleb.

Analizując uzyskane wyniki badań można stwierdzić, że:

- W przypadku ołowiu istotny statystycznie okazał się wpływ zarówno odległości od drogi jak i głębokości, na której pobierano próbki gleby. Z analizy wynika, że zawartość ołowiu jest mniejsza na głębokości 5-20cm oraz że zmniejsza się wraz z odległością od drogi raczej parabolicznie niż liniowo. Potwierdza to statystyczna (na poziomie 0,05) istotność kwadratowego składnika regresyjnego (wartość funkcji testowej 5,88 wobec wartości krytycznej 4,96).
- Dla zawartości cynku istotny statystycznie okazał się jedynie wpływ odległości od drogi. Wraz z odległością od drogi zmniejsza się zawartość cynku. Kwadratowy składnik regresyjny jest istotny na poziomie 0,05 (wartość funkcji testowej 6,48 przewyższa wartość krytyczną 4,96) co wskazuje raczej na kwadratowy niż liniowy charakter zależności.
- Dla chromu istotny statystycznie okazał się jedynie czynnik odległości od drogi. Są też istotne różnice między miejscami. Także i w tym przypadku funkcja testowa dla regresyjnego składnika kwadratowego równa 8,66, okazała się być wyższa od wartości krytycznej 4,96 co wskazuje na kwadratową zależność zmniejszania się zawartości Cr od odległości od drogi.
- Dla zawartości żelaza istotny statystycznie okazał się jedynie czynnik odległości od drogi (im dalej od drogi tym mniejsza zawartość Fe). Wśród składników regresyjnych istotny jest tylko składnik liniowy (wartość funkcji testowej 15,23; wartość krytyczna 4,96) co wskazuje na liniowy charakter zależności. W tym przypadku kwadratowy składnik regresyjny okazał się nieistotny.

Dla każdego miejsca, odległości od drogi i głębokości wykonano tylko jedno oznaczenie zawartości metali ciężkich w glebie. Mimo tak małej ilości obserwacji wybrany model statystyczny (1) umożliwił statystyczną analizę danych i będzie nadal weryfikowany w miarę przybywania wyników oznaczania zawartości metali ciężkich w tym i innych terenach przyrodniczych, aby można je było uogólnić.

Bibliografia

Adriano D.C., Chłopecka A., Kaplan D.I. 1998. Role of soil chemistry in soil remediation and ecosystem conservation. W: Soil chemistry and ecosystem health.

Jarosz. W., Marchwińska E. 1991. Wpływ emisji z tras komunikacyjnych na skażenie gleb i żywności. Ekosystemy żywicielskie i żywność, zagrożenia i problemy ochrony. Red. W. Michna i J. Żurek. Instytut Ochrony Środowiska. Warszawa.

Kabata-Pendias A., Pendias H. 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN. Warszawa.

Knox A.S., Seaman J., Mench M.J., Vangronsveld J. 1999. Remediation of metal and radionuclide-contaminated soils by in situ stabilization techniques. W: Environmental restoration of metals contaminated soils.

Oktaba W. 1986. Metody statystyki matematycznej w doświadczeniach. PWN. Warszawa.

A STATISTICAL ANALYSIS OF THE WAYSIDE MEASUREMENT POINT LOCALISATION INFLUENCE ON THE CONCENTRATION OF SELECTED HEAVY METALS IONS IN SOIL

Summary

The paper presents results of the measurements and the statistical analysis of the concentrations of selected heavy metals ions in the wayside soil of the nature reserve area.

Key words: heavy metals ions, statistical model, wayside, environment