

ANTONI FABER

Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach

ZOFIA WARDA

Akademia Rolnicza w Lublinie

WPLYW ZANIECZYSZCZEŃ PRZEMYSŁOWYCH ZAWIERAJĄCYCH CYNK, OŁÓW I KADM NA PRZYRODNICZE WARUNKI ROLNICTWA

W ostatnich latach pojawiło się wiele publikacji przedstawiających źródła i skutki zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego metalami ciężkimi. W prezentowanym przeglądzie uwzględniono wybrane pozycje literatury krajowej i dostępnej literatury obcej. Charakteryzują one podstawowe kierunki badań zmierzających do wyjaśnienia następstw wywoływanych w agrocenozach przez cynk, ołów i kadm emitowany ze źródeł przemysłowych.

Zawartość cynku, ołowiu i kadmu w glebach i roślinach terenów niezanieczyszczonych

Z geochemicznego punktu widzenia omawiane metale zalicza się do mikroskładników [57]. Średnie ich zawartości w litosferze (klarki) wynoszą: 80 ppm cynku, 16 ppm ołowiu i około 0,2 ppm kadmu [29, 91, 117]. Na obszarach występowania skał wzbogaconych w te metale oraz złóż rudonośnych koncentracja ich jest na ogół wyższa i może dochodzić do kilku procent [91, 117].

Zakresy stężeń omawianych pierwiastków w różnych poziomach genetycznych gleb są dość szerokie i wynoszą: 7—362 ppm cynku [8, 13, 52, 54, 86, 119]; 3—85 ppm ołowiu [28, 33, 54, 66, 96, 117, 119] oraz 0,01—1,0 ppm kadmu [56, 63, 66, 103, 117, 127]. Najczęściej spotykane ich zawartości mieszczą się w przedziałach liczb o mniejszej rozpiętości; 20—100 ppm cynku [54], 2—20 ppm ołowiu [54, 66] oraz około 0,06 ppm kadmu [54]. Większe ilości tych metali wykrywano w glebach terenów rudonośnych eksploatowanych jak również nie przekształconych gospodarczą działalnością człowieka [72, 121].

Zarówno cynk pełniący określone funkcje fizjologiczne, a przez to niezbędny dla prawidłowego rozwoju organizmów [109], jak również ołów i kadm, które nie są dotychczas uznane za składniki pokarmowe,

pobierane są w śladowych ilościach przez rośliny. Podawane przez różnych autorów przedziały zawartości tych pierwiastków w materiale roślinnym są dość szerokie [3, 8, 17, 44, 66, 99, 109]. Na ogół przyjmuje się jednak, że średnie zakresy ich stężeń mieszczą się w granicach 1—100 ppm cynku, 0,1—10 ppm ołowiu oraz 0,1—1,0 ppm kadmu [54].

Źródła i stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego cynkiem, ołowiem i kadmem

Źródłami zanieczyszczenia środowiska omawianymi metalami są głównie: procesy wydobywania i hutniczego przerobu rud, energetyczne spalanie paliw stałych i ciekłych, transport i komunikacja, chemizacja rolnictwa oraz wybuchy jądrowe [7, 22, 40, 41, 43, 53, 70, 71, 74, 79, 88, 124]. Przemysł jest w wielu krajach również i w Polsce, podstawowym sprawcą zanieczyszczenia powietrza cynkiem, ołowiem i kadmem.

Fleischer i in. [22] uważają, że 90% znajdującego się w powietrzu kadmu stanowi efekt emisyjnego oddziaływania hutnictwa. Znaczne ilości cynku i ołowiu odprowadzane są do atmosfery wraz z zanieczyszczeniami pochodzącymi ze stalowni martenowskich. Pyły z tego typu obiektów zawierają 45—55% tlenku cynku oraz 0,3—6,3% tlenku ołowiu [za 60]. Innym poważnym źródłem zanieczyszczenia jest w naszych warunkach spalanie węgla, który zawiera 44—350 ppm cynku, 34—82 ppm ołowiu oraz 8,2—16,0 ppm kadmu *). Pracująca na takim węglu elektrownia o mocy rzędu 2500 MW emituje rocznie do atmosfery około 34 t cynku, 12 t ołowiu oraz 13 t kadmu [19]. Jeszcze większe straty pyłów metalicznych notowane są w odpylniach hut cynku i ołowiu. W jednym z tego typu obiektów średnia roczna emisja tych pierwiastków (za okres 12 lat) wynosiła: 583 t cynku, 166 t ołowiu oraz 8,3 t kadmu [19]. Duże ilości tych metali mogą być także odprowadzane do atmosfery przez huty miedzi [97].

Rozprzestrzenianie znajdujących się w powietrzu zanieczyszczeń pyłowych zależy, głównie od: parametrów emisji (szczególnie wysokości wyrzutni kominowych), stopnia dyspersji pyłów oraz warunków, meteorologicznych. Zakład przemysłowy dąży więc do takiego dobrania dwóch pierwszych czynników, aby uzyskać jak największe rozcieńczenie globalnego ładunku zanieczyszczeń. Osiąga się to poprzez usprawnianie technik odpylania oraz stosowanie wysokich wyrzutni kominowych. Pyły nie wychwycone przez aparaturę odpylającą, wyrzucane przez kominy o wy-

*) Zawartości dla węgla pochodzącego z kopalni Wieczorek i Staszic; za Energo-pomiarem.

sokości od kilkudziesięciu do 200 i więcej metrów, przenoszone są w powietrzu na duże odległości. Wpływ tego typu emitorów na stan zanieczyszczenia powietrza i innych elementów środowiska sięga od kilku do 140 km od zakładu [46].

Zjawisko przemieszczania się pyłów przemysłowych na duże odległości, powoduje, że związki cynku, ołowiu i kadmu występują w powietrzu dość powszechnie. Wzrost zawartości tych pierwiastków notowany w powietrzu aglomeracji miejskich oraz okręgów miejsko-przemysłowych [20, 23, 39, 75], obejmuje coraz częściej także obszary użytkowane rolniczo [20, 23]. Z raportów FAO/WHO wynika, że poziom stężenia ołowiu w powietrzu obszarów wiejskich nie przewraca $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [20]. Na obszarach zurbanizowanych, jak wynika z badań Ludwiga i in. [za 20] oraz z doniesienia Miettinen [za 20], wynosi on $1\text{--}3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Wyraźna jest także różnica w koncentracjach kadmu wykrywanych w atmosferze omawianych obszarów. Przeciętne roczne jego stężenie w powietrzu 20 większych miast USA wynosiły $0,006\text{--}0,036 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a w 29 stacjach położonych poza rejonami zurbanizowanymi około $0,003 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [za 23].

Stan zanieczyszczenia atmosfery cynkiem, ołowiem i kadmem w niektórych miastach Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (GOP) ilustruje tabela 1. Występowanie wysokich stężeń kadmu w powietrzu naszych miast potwierdzają także wyniki badań przeprowadzonych przez Justa i Kelusa [49]. Autorzy ci stwierdzili, że wahają się one w granicach $0,002\text{--}0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

W Polsce, jak w wielu innych krajach, ochrona powietrza przed zanieczyszczeniem zagwarantowana jest prawnie. Na mocy obowiązujących

Tabela 1

Stan zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego ołowiem, kadmem i cynkiem w wybranych miastach GOP

Miejscowość	Rejon pomiaru	Częstość przekroczenia stężeń w % czasu		
		$1/\mu\text{g}/\text{m}^3$ Pb	$5/\mu\text{g}/\text{m}^3$ Cd	$50/\mu\text{g}/\text{m}^3$ Zn
Katowice	Śródmieście	72,91	0,05	0,45
Katowice	Szopienice	78,64	2,68	3,44
Mysłowice	Śródmieście	73,24	0,06	2,81
Miasteczko Śl.		87,90	0,01	0,19

w tym zakresie przepisów dopuszczalne średniodobowe stężenie ołowiu i jego związków w aerozolu wynosi dla obszarów specjalnie chronionych $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ *) a dla obszarów chronionych $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Brak natomiast w krajowym ustawodawstwie norm dopuszczalnych stężeń cynku i kadmu w powietrzu atmosferycznym. Normy obowiązujące w tym zakresie w RFN stanowią, że średniodobowe stężenia tych pierwiastków nie powinny być wyższe od $100 \mu\text{g Zn}/\text{m}^3$ oraz $0,05 \mu\text{g Cd}/\text{m}^3$ **).

Czas przebywania pyłów w powietrzu jest różny i zależy głównie od ich składu granulometrycznego. Pyły makroskopowe opadają stosunkowo szybko na skutek działania siły ciężkości. Proces ten jest podstawą zachodzącego systematycznie samooczyszczania atmosfery. Pyły o dyspersji mikroskopowej pozostają w powietrzu przez dłuższy okres czasu. Niektóre ich frakcje utrzymują się w atmosferze w postaci tak zwanych pyłów zawieszonych nawet przez lata. Część z nich wmywana jest przez opady atmosferyczne, pozostałe mogą być transportowane na znaczne odległości. W wyniku tego procesu nawet w tak odległych od źródeł zanieczyszczenia rejonach jak Alaska, wykrywano śladowe ilości ołowiu ($0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) w powietrzu [73].

Opad pyłu, a w mniejszym stopniu także opady atmosferyczne, wpływa bardzo wyraźnie na stan skażenia środowiska cynkiem, ołowiem i kadmem w rejonach o atmosferze zanieczyszczonej tymi pierwiastkami. Poszczególne elementy środowiska są jednakże w różny sposób obciążane ładunkiem zanieczyszczeń. Z badań Roberts'a i in. [95] wynika, że 70% opadającego z pyłami ołowiu trafia do gleby, a jedynie 5% osadza się na nadziemnych częściach roślin (trawy).

Zanieczyszczenie gleb cynkiem, ołowiem i kadmem

Zemła [126] analizował zależności pomiędzy opadem pyłów przemysłowych a całkowitą zawartością cynku i ołowiu w glebach GOP. Otrzymane współczynniki korelacji potwierdziły występowanie istotnych statystycznie związków pomiędzy analizowanymi zmiennymi na obszarach narażonych na oddziaływanie zanieczyszczeń emitowanych przez huty metali nieżelaznych i cementownie. Niewielki wpływ na zanieczyszczenie gleb tymi metalami miał natomiast opad pyłu notowany w okolicach hut żelaza i stali oraz zakładów energetycznych.

W krajowej literaturze liczne są doniesienia na temat wzrostu zawartości omawianych pierwiastków w glebach. Podwyższone ilości tych

*) Podstawa prawna — Dz.U. Nr 42/66 z 1972 r.

**) Zarządzenie VDI Nr 2310

składników wykrywano nie tylko w bliskim sąsiedztwie hut metali nieżelaznych [18, 32, 58, 87, 89, 90, 97, 112, 113, 120, 125], ale również w obrębie większych obszarowo skupisk przemysłu [60, 106, 107].

W poziomach akumulacyjnych gleb leżących w rejonie najbardziej w kraju narażonych na zanieczyszczenie (GOP) stwierdzano 100—6300 ppm cynku oraz 30—600 ppm ołowiu [106, 107]. Wartości te były zróżnicowane w pobliżu poszczególnych zakładów, co wiązało się z czasokresem oddziaływania emisji oraz jej wielkością. Najsilniej zanieczyszczone były gleby w rejonie Zakładów Cynkowych „Szopienice” [32]. Znajdowano w nich do 34 000 ppm cynku, 3800 ppm ołowiu oraz 10—190 ppm kadmu. Zbliżone zawartości wymienionych metali w glebach odnotowano w innych krajach [1, 2, 14, 24, 43, 115, 116].

Wielu autorów wykazało, że koncentracja tych metali w glebach spadła w miarę wzrostu odległości od emitora [18, 32, 46, 69, 95, 115, 116]. Jakkolwiek zależność ta była dość wyraźna, to jednak otrzymane jej odwzorowania funkcyjne były różne. Uzyskane krzywe miały przebieg zbliżony do hiperboli [46, 115, 116] lub funkcji trzeciego stopnia [18, 32, 46, 69]. Niestety na podstawie danych przytoczonych w cytowanych pracach nie można wnioskować do jakiej odległości zanieczyszczane są gleby w pobliżu zakładów przemysłowych. Stwierdzane zasięgi wpływu pyłów na skład chemiczny gleb wahały się od kilku lub kilkunastu kilometrów [18, 32, 69, 115, 116] do 140 kilometrów [46].

Od chwili dostania się do gleby zawartego w pyłach cynku, ołowiu i kadmu zachowaniem tych pierwiastków rządzą dwie przeciwstawne grupy procesów [34, 38, 57, 83, 104]. Pierwsza obejmuje procesy, które obniżają zdolność omawianych metali do migracji. Należą tu przede wszystkim procesy sorpcyjne, wytrącanie się związków nierozpuszczalnych z roztworu oraz akumulacja biogeniczna. Efektem działania tych procesów jest gromadzenie się cynku, ołowiu i kadmu w powierzchniowych poziomach gleb. Drugą grupę stanowią procesy zwiększające mobilność pierwiastków, a więc; desorpcja, rozpuszczalność oraz rozkład związków organicznych.

Nagromadzenie się cynku, ołowiu i kadmu w powierzchniowych poziomach gleb jest powszechnie występującym zjawiskiem [21, 32, 34, 46, 50, 99, 107, 113]. Przyczyn tego stanu rzeczy upatrywać należy, abstrahując od wpływu zanieczyszczeń, zarówno w powinowactwie tych metali do tworzenia kompleksów z ligandami organicznymi [34, 37, 57], jak również w biogenicznej ich akumulacji [34, 83, 91]. Przemieszczanie się omawianych metali w głąb profilu glebowego jest nieznaczne [34]. Pierwiastki te można uporządkować pod względem ruchliwości, a więc i stopnia przemieszczania się, w następujący szereg: $Cd > Zn > Pb$.

Szkodliwa dla roślin nadmierna akumulacja tych pierwiastków w gle-

bie uzależniona jest od ich rozpuszczalności. Zależy ona od następujących właściwości gleby: pH, potencjału redox, zawartości i typu substancji organicznej, zawartości innych pierwiastków, składu mineralnego, temperatury i wilgotności gleby oraz jej aktywności biologicznej [34, 38, 59, 98]. Przyjmując duże uproszczenie można stwierdzić, że w warunkach tlenowych jest ona tym większa im niższe jest pH gleby [91].

Koncentracja rozpuszczalnych w wodzie form cynku, ołowiu i kadmu jest na ogół niska i nie przekracza 1% całkowitej ich zawartości [34]. Sądzi się, że największy udział w tej formie mają kompleksy metali z wielkocząsteczkowymi związkami organicznymi [34]. Od kilku do 70% zawartych w glebie metali ekstrahuje się roztworami soli obojętnych. Frakcja ta związana jest z glebą wymiennie. Pozostałość przypada na związki trudno rozpuszczalne.

Oddziaływanie na rośliny zanieczyszczeń zawierających cynk, ołów i kadm

Wielu autorów zwraca uwagę na znaczne nagromadzenie omawianych metali w roślinach pochodzących z okolic nimi zanieczyszczonych [6, 14, 24, 27, 44, 70, 76, 82, 115, 121]. W literaturze krajowej informacje na ten temat pojawiły się w latach siedemdziesiątych [18, 61, 62, 87, 89, 90, 105, 108, 112, 113, 120]. Większość opublikowanych w tym zakresie danych jest wynikiem wieloletnich badań prowadzonych w rejonie Miasteczka Śląskiego. Badania te stanowią jak dotąd podstawowe źródło informacji o zanieczyszczeniu cynkiem i ołowiem roślin uprawianych w pobliżu tego typu obiektów (tab. 2). Nieliczne są natomiast w rodzimej literaturze informacje na temat zawartości kadmu w materiale roślinnym pochodzącym ze stref oddziaływania misji hut cynku i ołowiu [87, 108].

Zasięg oddziaływania zanieczyszczeń emitowanych z poszczególnych zakładów na zawartość tych pierwiastków w roślinach jest zróżnicowany. Kaźmierczakowa i Rams [61] oraz Kaźmierczakowa [62] wykrywały wpływ opadu na skład chemiczny roślin do odległości 60 km od zakładu dla ołowiu oraz do 25 km dla cynku. Rośliny z tych obszarów wykazywały 2—20-krotnie wyższą koncentrację tych pierwiastków w porównaniu z materiałem pochodzącym z rejonu o względnie czystej atmosferze [61], Vetter i Máhlhóp [115] odnotowali 2—10-krotny wzrost zawartości cynku i ołowiu do odległości 12 km od huty. Najsilniejsze skażenie roślin stwierdzono jednak w promieniu do 3 km od badanego zakładu. Dane te potwierdzone zostały wynikami uzyskanymi przez innych autorów [14, 27]. Na podstawie badań przeprowadzonych przez Martina i Conghtery'a [80] należy sądzić, że zasięg wpływu zakładów hutniczych na zawartość kadmu w roślinach jest zbliżony do opisanego dla cynku.

Tabela 2

Zawartość cynku i ołowiu w wybranych roślinach uprawnych
zebranych w rejonie Huty Cynku „Miasteczko”
(ppm)

Roślina	Organ faza rozwojowa	Zn	Pb	Cd
Owies	kłoszenie	143,5—300,1	19,8—300,1	—
	słoma	99,1—185,4	6,3—27,3	—
	ziarno	54,6—80,0	1,6—3,8	—
	liście			
	i źdźbła	105,0—205,0	5,0—16,0	0—8,6
Żyto	kłoszenie	94,1—147,0	6,3—12,4	—
	kłoby	54,2—115,0	1,9—3,2	—
	liście			
	i źdźbła	120,0—275,0	2,0—56,0	0—7,2
Ziemniaki	kwitnienie	389,3—1470,4	40,5—65,0	—
	lęty	54,2—115,0	1,8—3,2	—
Koniczyna czerwona i biała	—	163,0—420,0	55,0—125,0	9,0—11,0
Trawy	—	55,0—266,0	5,0—22,0	0
Bobik	kwitnienie	198,1—3261,2	23,8—79,5	—
Gryka	kwitnienie	170,0—1230,0	28,8—63,6	—
Gorzycza	zawiązywanie nasion	116,1—606,0	16,3—33,0	—

Według: Baran [6], Faber [18], Nieźnik i Paluch [87], Siuta i in. [105], Warda (120)

Reakcja roślin na działanie związków cynku, ołowiu i kadmu zawartych w powietrzu atmosferycznym

Zawarte w atmosferze pyły opadają na nadziemne części roślin. Efektem tego jest powierzchniowe zanieczyszczenie roślin. Stopień nasilenia tego procesu zależy od wielkości emisji

[62] fizycznych właściwości pyłów, pokroju roślin, powierzchni liści oraz ich morfologii [68], a także warunków meteorologicznych.

Powierzchniowe zanieczyszczenie nadziemnych części roślin pyłami hutniczymi wpływa w sposób istotny na zawartość metali ciężkich w materiale roślinnym. Buchauer [za 34] uważa, że 50—80% cynku i kadmu stwierdzanego w liściach drzew, pobranych w regionach przemysłowych, pochodzi z tego źródła. Cytowany autor podkreśla, że nawet przy silnym zanieczyszczeniu liści, przyswajają one biologicznie tylko niewielkie ilości zawartego w pyłach cynku i ołowiu [4]. Pierwiastki te występują bowiem w pyłach hutniczych głównie w postaci trudno rozpuszczalnych w wodzie tlenków. Voříšek i Bečka [118] przytaczają nieco inne dane. Stwierdzili oni opylając jabłonie, grusze i śliwy, że liście tych drzew akumulowały biologicznie od 34 do 73% całkowitej ilości zawartego w pyłach cynku. Wartości te obliczono z różnicy pomiędzy koncentracją cynku w materiale roślinnym niemytym i mytym wodą. Szacunek ten może być zawyżony na skutek częściowej tylko zmywalności pyłów. Krause i Kaijser [68] potwierdzili tę tezę stwierdzając, że pewne ilości pyłów przemieszczają się przez aparaty szparkowe liści do komór oddechowych i wytrącają się tam w postaci inkluzji zawierających znaczne ilości metali. Te niezmywalne ilości metali ciężkich nie mogą być utożsamione z biologicznym pobraniem. Jednakże argumentem przemawiającym za tym, że pewne ilości tych pierwiastków były biologicznie czynnie pobrane, było stwierdzenie translokacji kadmu i ołowiu z liści rzodkiewki do korzeni [68]. Analogiczny proces opisany został dla traw opylanych pyłami pochodzącymi z huty miedzi [58].

Mechanizm pobierania przez liście metali występujących w pyłach hutniczych w formach trudno rozpuszczalnych, nie jest wyjaśniony. Próby wiązania tego procesu z działaniem dwutlenku siarki, który miałby jakoby wpływać na podwyższenie przyswajalności tych metali, nie są w pełni przekonujące [68]. Wydaje się, że większą rolę w tym procesie pełni dwutlenek węgla rozpuszczony w błonice wodnej pokrywającej blaszkę liściową oraz zawarte w tej błonice kwasy organiczne. Ponadto pewne znaczenie dla tego procesu może mieć gutacja, podczas której wydzielana jest woda zawierająca niektóre sole i kwasy organiczne. Nie wyklucza się także pobierania tych pierwiastków przez niektóre rośliny na drodze resorpcji kryształów soli przez hydatory [68].

Innym źródłem łatwo przyswajalnych przez liście form metali są ich rozpuszczalne frakcje zawarte w opadach atmosferycznych. Według opinii Mitchella i Reitha [84] wzrost stężenia ołowiu w wodzie deszczowej do 0,1 ppm mógłby spowodować, przy wysokości opadów atmosferycznych występujących w Szkocji, zwiększenie ilości tego pierwiastka w roślinach o około 20% w stosunku do materiału kontrolnego.

Zapylenie liści oraz pobieranie przez nie cynku, ołowiu i kadmu powoduje upośledzenie ich biologicznych czynności [101, 118], a mianowicie:

- deformację liści (marszczenie się i zwijanie),
- chlorozę i przebarwienia liści
- nerkozę liści i części pędów,
- perforację nekrotycznych części blaszek liściowych.

W początkowej fazie objawy te pojawiają się na apikalnych i marginalnych częściach blaszek liściowych a następnie obejmują interkostolne ich części. W przypadku nasilenia się tych symptomów należy liczyć się z możliwością wystąpienia we wzroście i rozwoju roślin zakłóceń takich jak: karłowatość, zmniejszenie ilości i przedwczesne opadanie liści. spadek tempa wzrostu oraz ogólne upośledzenie rozwoju, aż do redukcji fazy generatywnej włącznie [101, 110]. Zbliżone objawy mogą wystąpić na skutek oddziaływania na rośliny dwutlenku siarki, który emitowany jest przez huty cynku.

Reakcja roślin na wzrost zawartości cynku, ołowiu i kadmu w glebie

Rośliny mają zdolność selektywnego pobierania pierwiastków chemicznych z podłoża (gleby, substratu lub pożywki). Właściwości te charakteryzują się współczynnikiem akumulacji, który jest stosunkiem zawartości danego pierwiastka w roślinie lub jej organie do jego koncentracji w podłożu. Hadgson [za 53] podaje, że współczynniki akumulacji omawianych metali mają następujące wartości: Cd — 10, Zn — 0,6, Pb — 0,45. Można na tej podstawie wnioskować, że metale te są łatwo pobierane przez rośliny. W konsekwencji każdy wzrost ich zawartości w glebie może prowadzić do takiego nagromadzenia w materiale roślinnym, które z punktu widzenia żywienia zwierząt należałoby uznać za szkodliwe lub nawet toksyczne [53].

Cynk zaliczany jest do mikroskładników niezbędnych dla prawidłowego rozwoju biosfery. Jego występowanie i fizjologiczne funkcje zostały obszernie scharakteryzowane w wielu pracach, między innymi w pracowniach typu monograficznego [78, 109]. Z tych też względów celowe wydaje się zwrócenie uwagi tylko na niektóre zagadnienia związane z jego pobieraniem i rozprowadzaniem.

Na pobieranie cynku przez rośliny mogą wpływać inne jony znajdujące się w glebie, bądź to przez wiązanie go w związki trudno rozpuszczalne, bądź też przez działanie synergiczne lub antagonistyczne. Uważa się, że inhibitorami absorpcji cynku są raczej kationy niż aniony [11, 12]. Azotany wapniowców i potasowców działają wyraźnie hamująco na sor-

pcję jonu Zn^{2+} . Wiąże się to z działaniem alkalizującym tych soli, powstających na skutek szybszego pobierania NO_3^- niż K^+ i Ca^{2+} . Aniony takie jak C^- , NO_3^- i SO_4^{2-} zwiększają przyswajalność tego pierwiastka. Podobne działanie mają nawozy azotowe [93].

Wyraźny antagonizm wobec cynku przypisuje się miedzi [11, 12, 100]. Chandry i Lonergan [11, 12] sądzą, że powoduje ona hamowanie absorpcji cynku wymiennie i konkurencyjnie. Antagonistyczne działanie w stosunku do jonów Zn^{2+} przypisuje się również fosforowi [16, 79].

Interesujące wyniki na temat równowagi pobierania fosforu, żelaza i cynku przytaczają Watanabe i in. [122]. Uzyskali oni obniżkę plonowania kukurydzy na skutek antagonizmu Zn do P oraz P do Fe i Zn. Reakcji tej nie obserwowano w doświadczeniu z fasolą.

Sauchelli [99] oraz Carles i in. [10] wykrywali najwyższe zawartości cynku w korzeniach. Koncentracja tego pierwiastka w pędach, liściach, owocach i kwiatach malała w podanym porządku. Nasuwa to wniosek, że roślina chroni wrażliwe na nadmiar cynku organy (aparatus asymilacyjny i generatywnego rozmnażania) przez akumulowanie go w pędach w formie związków nierozpuszczalnych [10]. Skuteczność tego mechanizmu uzależniona jest w głównej mierze od zawartości w roślinie Ca jak również Fe, Mn, Cu, Mg i P. Generalnie można jednak stwierdzić, że cynk jest łatwiej i w większych ilościach transportowany z korzeni do nadziemnych części roślin niż ołów.

Ilość pobranego przez rośliny cynku uzależniona jest od odczynu gleby. Wapnowanie dość skutecznie obniża przyswajalność tego pierwiastka [105, 123].

Ołów pobierany jest przez rośliny zarówno na drodze sorpcji fizyko-chemicznej jak również metabolicznej [9]. Wielu autorów zwraca uwagę na jego gromadzenie się w korzeniach [9, 35, 47, 85]. Proces ten jest ściśle związany z koncentracją ołowiu w podłożu a reakcją na jej wzrost jest nasilenie się tempa obu wymienionych rodzajów sorpcji. Ustalenie wzajemnej proporcji pomiędzy nimi następuje pewne trudności. Wydaje się jednak, że metabolicznie związany ołów nie przekracza 25% ogółem wykrywanej w korzeniach jego ilości [9, 47]. Sposób i forma tego wiązania nie zostały w pełni wyjaśnione [35, 47].

Havesy [35] oraz Broyer i in. [9] nie stwierdzili wpływu ołowiu na ilość sorbowanego przez rośliny potasu, magnezu i wapnia. Badania przeprowadzone przez Kabatę-Pendias [56] wykazały, że wzrastające dawki ołowiu w pożywce wodnej nie wpłynęły na zmianę zawartości w roślinach Mg, K i Na, obniżając nieznacznie ilość zawartego w nich wapnia. W odniesieniu do innych pierwiastków brak w tej sprawie jednomyślności. Z wcześniejszych prac wynika, że ołów obniża pobieranie fosforu i manganu [30, 31, 81]. Kabata-Pendias [56] oraz Broyer i in.

[10] nie podzielają tej opinii. Autorzy ci nie wykryli żadnego wpływu ołowiu na pobieranie Zn, Cu, Mn, Fe i P.

Pobierany przez korzenie ołów ulega w niewielkim stopniu translokacji do nadziemnych części roślin [56, 77, 85]. Jones i in. [47] określają tę ilość (doświadczenia krótkoterminowe) na około 29% ogółu tego pierwiastka przyswojonego przez roślinę. Interesującym jest, że w warunkach niedoboru siarki przebieg tego procesu jest zupełnie inny: w efekcie czego zawartość ołowiu w nadziemnych częściach roślin może być wyższa niż w korzeniach [48].

Niektórzy autorzy zauważyli wzrost akumulacji ołowiu w trawach w miarę ich starzenia się [84, 94, 115]. W miesiącach jesienno-zimowych wykrywane w runi ilości ołowiu były 100-krotnie wyższe niż w maju. Mitchell i Reith [84] przypuszczają, że wiąże się to z migracją do nadziemnych części roślin ołowiu nagromadzonego w korzeniach. Rains [94] uważa to wyjaśnienie za nieprawdopodobne. Tłumaczy on odnotowany przyrost stężenia głównie zanieczyszczeniem biomasy przez imisję, a w mniejszym stopniu obniżkę suchej masy roślin bez utraty wcześniej przyswojonego ołowiu.

Stwierdzone zawartości ołowiu w roślinach uprawianych w kulturach glebowych były odwrotnie proporcjonalne do pH gleby [70, 77]. Mac Lean i in. [77] twierdzą, że przyswajalność ołowiu dla roślin maleje wraz ze wzrostem zasobności gleb w próchnicę. Innym czynnikiem ograniczającym pobieranie tego pierwiastka jest wapnowanie [77, 123]. Na podstawie wcześniej cytowanych prac należy przypuszczać, że jest to związane z alkalizacją gleby a nie działaniem jonu Ca^{2+} .

Kadm od dość dawna uznawany był za pierwiastek o silnym działaniu toksycznym. Toksykologia środowiskowa zainteresowała się nim szerzej dopiero po tragicznych w skutkach zatruciach ludzi, które notowane były w Japonii [23].

Jak wykazują dotychczasowe wyniki badań kadm jest szczególnie aktywnie pobierany przez rośliny [1, 55, 102, 111, 124]. Mechanizm tego procesu nie odbiega w zasadzie od prawidłowości podanych dla cynku i ołowiu [64, 65]. Najwyższe stężenia tego pierwiastka stwierdzono w korzeniach [55]. Dochodziły one do 86% całkowitej jego zawartości w roślinie. Bywają jednak i takie sytuacje, jak podaje Lagerwerff [71], że nagromadzenie kadmu w nadziemnych częściach roślin jest wyższe niż w korzeniach. Jednocześnie tak w pierwszym jak i w drugim przypadku akumulacja kadmu w roślinie lub jej organach jest niemal proporcjonalna do jego zawartości w podłożu (pożywce lub glebie). Natomiast szybkość pobierania pozostaje w pewnym związku z fazą rozwojową i jest tym większa im starsze były badane rośliny [55, 111].

Lagerwerff i Biersdorf [za 55] oraz Hawf i Schmid [36] uważają, że

kadm (tak samo jak miedź) wpływa hamująco na przyswajanie cynku. Antagonizm ten jest jak się wydaje przemienny [55]. Inni autorzy utrzymują, że metal ten przy wysokich stężeniach działa antagonistycznie w stosunku do żelaza [64, 65]. Wywołuje to powstanie u roślin niedoborów tego pierwiastka, objawiających się chlorozą. Tezę tą potwierdzają wyniki uzyskane przez Iwai i in. [42], którzy po dodaniu żelaza do pożywki odnotowali zmniejszenie się pobierania kadmu oraz częściowe ustąpienie objawów toksykozy przez niego powodowanej. O wpływie kadmu na pobieranie żelaza donoszą także inni autorzy [30, 31].

Wapnowanie gleb lub wprowadzanie jonu Ca^{2+} do pożywki skutecznie obniżało pobieranie tego pierwiastka przez rośliny [42, 44].

Wzrost zawartości cynku, ołowiu i kadmu w roślinach nie zawsze prowadzi do ujawnienia się anomalii w ich rozwoju. Na ogół uważa się, że rośliny dobrze znoszą obecność tych metali, aż do górnej granicy wynoszącej: 300 ppm cynku, 10 ppm ołowiu oraz 3 ppm kadmu [za 5]. Dopiero wielokrotne przekroczenie podanych koncentracji wyzwała powstanie makroskopowych objawów zatrucia, takich jak chlorozy i nekrozy [64, 65].

Wpływ zanieczyszczenia środowiska cynkiem, ołowiem i kadmem na plonowanie oraz wartość pokarmową roślin

Obecnie w wielu krajach znaczna część rolniczej przestrzeni produkcyjnej narażona jest na oddziaływanie zanieczyszczeń zawierających związki omawianych metali. Szkody powstające z tego tytułu określa się spadkiem uzyskiwanych plonów oraz pogorszeniem wartości pokarmowej biomasy roślinnej.

Mało informacji podaje się w literaturze na temat wpływu powierzchniowego zanieczyszczenia roślin na ich plonowanie. Z tych też względów wyjątkowo interesujące są wyniki, które opublikowali Krause i Kaiser [68]. Autorzy ci przebadali reakcję różnych roślin na symulowany opad pyłu, którego wielkość w przeliczeniu na metale wynosiła: 5,2 mg Cd, 488 mg Pb, 40,8 mg Ca oraz 72,8 mg Mn na m^2 . Odnotowana przy takim opadzie redukcja plonów wynosiła, w zależności od gatunku badania rośliny 5,6—36,2% w stosunku do kontroli. Obniżka plonów była większa w przypadku łącznego działania pyłów i dwutlenku siarki.

Garber [24] badał w doświadczeniach wazonowych wpływ wnoconych do gleby pyłów hutniczych zawierających ołów i cynk na plonowanie roślin. Dawki 60 i 120 g pyłów ołowiu na m^2 powodowały względny spadek plonu pomidorów, ziemniaków, zycicy trwałej i sałaty o 9,1—19,8% oraz 11,8—17,0%. Fasola reagowała silniejszym obniżeniem

plonu [43,8 i 52,7%]. Pyły cynku zastosowane w ilości 25 i 40 g/m² obniżyły plon tych samych roślin o 0—25,2% oraz 12,4—31,7%. Jednakowe dawki pyłów dodawane do gliny ciężkiej i lekkiej oraz piasku gliniastego i luźnego powodowały tym wyższy spadek plonu mieszanki traw, ziemniaków i pomidorów im lżejsza była gleba. W późniejszych pracach autor ten uzyskał wyniki, które wskazują na istnienie związków pomiędzy zawartością cynku i ołowiu w glebie a koncentracja tych metali w fasoli oraz ogólnym pogorszeniem wzrostu i plonowania tej rośliny [25].

Kabayashi i in. [za 23] badali wpływ dodawanego do gleby tlenku kadmu na plonowanie ryżu i pszenicy. Plon ziarna pszenicy spadł dopiero wtedy, gdy ilość nagromadzonego w roślinach kadmu przekroczyła 8,3 ppm. Efekt taki wywołała dawka tlenku kadmu wyższa od 0,001% w stosunku do masy gleby. John [44] stwierdził, że wzrost zawartości kadmu w glebie od 0 do 5 ppm wpłynął korzystnie na plonowanie rzodkiewki. Jednakże dalszy przyrost koncentracji tego pierwiastka obniżył plony; ich spadek przy zawartości w glebie 100 ppm kadmu wynosił 37,1% dla części nadziemnych oraz 61,4% dla części jadalnych (hypokotyli).

Garber i Schürmann [26] badali w doświadczeniach polowych wpływ wnoszących do gleby pyłów zawierających cynk i ołów na plonowanie grochu, sałaty, marchwi i łubinu. Pyły cynku powodowały spadek plonu o 5—62% a ołowiu o 2—62%, Siuta i in. [105] stwierdzili w doświadczeniach wazonowych, lizymetryczno-fitometrycznych oraz polowych istnienie pewnych związków pomiędzy zanieczyszczeniem środowiska metalami i dwutlenkiem siarki a plonowaniem roślin. Autorzy ci przeprowadzili doświadczenia polowe w odległości 0,5, 1,8 oraz 2,5 km od huty cynku i ołowiu. Ziemniaki uprawiane w odległości 0,5 km od zakładu dały plony kłębów o 50% niższe niż w odległościach dalszych. Stwierdzony empirycznie spadek plonu znalazł częściowe potwierdzenie w danych Państwowej Inspekcji Plonów za lata wcześniejsze. Obliczone na podstawie tych danych średnie ważone plony ziemniaków były niższe dla gromad leżących w pobliżu zakładu o około 13% w porównaniu z dalej leżącymi gromadami. Plony ziarna owsa, żyta i jęczmienia były w odległości 500 m od zakładu równe a nawet wyższe niż w odległościach dalszych. Wyniki otrzymane przez Siutę i in. [105], szczególnie w odniesieniu do zbóż, charakteryzują początkowe stadium oddziaływania zanieczyszczeń na agrocenozy i nie mogą być uogólnione na obszary o długotrwałym ich działaniu.

Ważnym miernikiem szkód ponoszonych przez rolnictwo na skutek działania zanieczyszczeń metalicznych jest spadek wartości pokarmowej produktów roślinnych uzyskiwanych w tych warunkach. Skażenie roślin związkami cynku, ołowiu i kadmu jest jednym z głównych tego powodów.

Komisja do spraw pasz przy EWG przyjęła wartość 10 ppm za najwyższe dopuszczalne stężenie ołowiu w suchej masie pasz.

Stosowanie pasz silniej zanieczyszczonych może prowadzić do kumulowania się cynku, ołowiu i kadmu w różnych organach zwierząt a szczególnie w tkankach wątroby i nerek [15, 67, 114]. Wysokie zawartości tych metali wykrywane były także w krwi zwierząt oraz mleku [15, 115]. Długotrwałe podawanie skażonych pasz może powodować zatrucie zwierząt a nawet ich śmierć [15, 94].

Spożywanie zanieczyszczonych produktów pochodzenia roślinnego może być niebezpieczne także dla ludzi. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) uważa, że dorosły człowiek nie powinien pobierać z pożywieniem więcej niż 3000 μg ołowiu oraz 400—500 μg kadmu tygodniowo [20]. Zdaniem Michelsa i in. [82] ludność mieszkająca w pobliżu hut cynku i ołowiu narażona jest na przekroczenie dopuszczalnego pobrania kadmu, spożywając owoce i warzywa wyprodukowane w ogródkach przydomowych.

Podsumowanie

Zagadnienia omówione w powyższym opracowaniu stanowią wycinek szeroko zakrojonych i dynamicznie rozwijających się badań nad wpływem mikroskładników zawartych w zanieczyszczeniach na biotyczne elementy środowiska. Interdyscyplinarne badania prowadzone w tym zakresie w kraju powinny przynieść w najbliższym czasie wszechstronnejsze rozpoznanie skali zagrożeń związanych z oddziaływaniem tego typu zanieczyszczeń na środowisko *).

*) Mat. I Kraj. Konf. IUNG, Puławy 4—6 maja 1978 r, Mat. II Kraj. Konf. IUNG. Puławy 13—15 maja 1980.

LITERATURA

1. Alloway B.J., Davies B.E.: *J.Agric.Sci.Camb.*, 76, 321, 1971.
2. Alloway B.J., Davies B.E.: *Geoderma*, 5, 197, 1971.
3. Alloway W.H.: *Adv.Agron.* 20, 235, 1968.
4. Athalye V.V., Mistry K.B.: *Radiat. Bot.*, 12, 287, 1972.
5. Baker D.E., Chesnin L.: *Adv.Agron.*, 27, 305, 1975.
6. Baran S.: Akumulacja Pb, Zn, Cu, Mn, B i Sr w wybranych elementach środowiska przyrodniczego objętego oddziaływaniem huty cynku. Praca doktorska. AR Lublin, 1974.
7. Berrow M.L., Webber J.: *J.Sci. Food Agric.*, 23, 93, 1972.
8. Boratyński K., Roszyk E., Ziętecka M.: *Rocz.glebozn.*, 23, 1, 285, 1972.
9. Broyer T.C., Johnson C.M., Paull R.E.: *Plant a.Soil*, 36, 301, 1972.
10. Carles J., i in.: *C.R. Acad.Sci.*, 268, 516, 1969.
11. Chandry F.M., Lonergan J.F.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 323, 1972.
12. Chandry F.M., Lonergan J.F.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 328, 1972.
13. Czarnowska K.: *Rocz. glebozn.*, 23, 2, 25, 1972.
14. Delcarte E., Nangniot P., Impens R.: *Ann. Gembloux*, 79, 141, 1973.
15. Donovan P.P., Feeley D.T., Canavan P.P.: *J.Sci. Fol. Agric.*, 20, 43, 1969.
16. Ellis R.J., Dawis J.F., Thurlow D.L.: *Soil Sci.Soc. Amer. Proc.*, 28, 83, 1964.
17. Essing H.G., i in.: *Arch. Hyg. Bacteriol.*, 153, 490, 1969.
18. Faber A.: Wpływ hutnictwa cynku i ołowiu na gleby i rośliny. „Problemy ochrony i rekultywacji powierzchni ziemi w Polsce”, NOT, Warszawa, 1976, 143.
19. Faber A.: *Wiad. ekol.*, 1, 35, 1977.
20. FAO/WHO: FAO Nutrition Meetings Raport Series, 1972, No 51a, Wld Hlth Org. techn. Rep. Ser., 1972, No 505.
21. Filipowicz Z., Stankowicz B., Duszczyk Z.: *Soil Sci.*, 91, 147, 1961.
22. Fleischer M., i in.: *Environ. Health Perspect.*, 7, 253, 1974.
23. Friberg L., i in.: *Cadmium in the environment*. CRS Press, Cleveland-Ohio, 1974.
24. Garber K.: *Luftverunreinigung und ihre Wirkungen*. Verl. Gebr. Borntraeger, Berlin und Stuttgart 1967.
25. Garber K.: *Landw. Forschg.*, 25 (Sonderheft), 59, 1970.
26. Garber K., Schürmann B.: *Jahresber. Inst. Ang. Botanik, Hamburg f.d. Jahre 1969/70*, 87/88, 185, 1972.
27. Garber K.: *Staub-Reinhalt. Luft.*, 34, 1, 1974.
28. Gliński J.: *Ann. UMCS Sect. E22*, 37, 1968(1967).
29. Goldschmit V.M.: *Geochemistry*. A.Muir (Ed.) Oxford Univ. Press (Clarendon), London 1954.
30. Goren-Suchodoll'er A., Wanner H.: *Z. Pflanzenphysiol.*, 61, 122, 1969.
31. Goren A., Wanner H.: *Ber. Schweiz. bot. Ges.*, 80, 334, 1970(1971).
32. Greszta J., Godzik S.: *Roczn. gleb.*, 20, 195, 1969.
33. Gribowskaja I.F.: *Agrochimija*, 12, 112, 1971.
34. Harmsen K.: *Behaviour of heavy metals in soil*. Centre for Agricultural Publishing and Documentation, Wageningen, 1977.

35. Havesy G.: Bioch. J., 17, 439, 1923.
36. Hawf L., Schmid W.: Plant and Soil, 27, 249, 1967.
37. Himes F.L., Stanley A., Barber S.A.: Soil Sci. Amer. Proc., 21, 368, 1957.
38. Hodgson J.F.: Adv. Agron. 15, 119, 1963.
39. Hunt W.F., in: A study in trace element pollution of air in 77 midwestern cities. Trace Substances in Environmental Health, Vol. 4, Hemphill, D. E., Ed., University of Missouri Press, Columbia, 56, 1971.
40. Husingh D.: Ann. Rev. Phytopathol. (Calif.), 12, 375, 1974.
41. Impens R.: Ann. Gembloux, 77, 225, 1971.
42. Iwai I., Hara T., Sonoda I. Soli Sci, and Plant Nutr. 21, 37, 1975.
43. John M.K.: Environ. Sci. a. Techn., 5, 1199, 1971.
44. John M.K.: Can. J. Plant Sci., 52, 715, 1972.
45. John M.K., Van Laerhoven C.J., Cross Ch.H.: Environ. Letters, 10, 25, 1975.
46. John M.K., Van Laerhoven C.J., Bjerring J.H.: Arch. Environ Contam. a. Toxicol., 4, 456, 1976.
47. Jones L.H.P., Clement C.R., Hopper J.: Plant a. Soil, 38, 403, 1973.
48. Jones L.H.P., Jarvis S.C., Cowling D.W.: Plant a. Soil, 38, 605, 1973.
49. Just J., Kelus J.: Roc. Państw. Zakł. Hig., 22, 249, 1971.
50. Kabata-Pendias A.: Pierwiastki śladowe w glebach Polskich. Využití Mikroelementu v Zemědělství, Praha, 83, 1966.
51. Kaabata-Pendias A., Gajda J., Gałczyńska B.: Pam. puł., 22, 231, 1966.
52. Kabata-Pendias A., Piotrowska M.: Wyd.IUNG, Ser.S/8, 7, 1971.
53. Kabata-Pendias A., Piotrowska M.: Post. Nauk Rol., 2, 12, 1972.
54. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Zesz. prob. Post. Nauk rol., 145, 63, 1973.
55. Kabata-Pendias A., Bolibrzuch E.: Roc. Nauk rol., 101, (S.A.), 35, 1976.
56. Kabata-Pendias A.: Roc. Nauk rol. Ser.A, t.102, z.2, 29, 1977.
57. Kabata-Pendias A.: Wpływ zanieczyszczeń pierwiastkami śladowymi na niektóre właściwości gleb. Mat. I Krajowej Konf. nt. „Wpływ zanieczyszczenia pierwiastków śladowych na przyrodnicze warunki rolnictwa”, 11, Puławy 1978.
58. Kabata-Pendias A., Tarłowski P.: Zmiany chemicznego składu trawy (*Bromus unioloides* L.) pod wpływem opadów pyłów emitowanych z huty miedzi. Mat. I Krajowej Konf. „Wpływ zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi na przyrodnicze warunki rolnictwa”, 105, Puławy 1978.
59. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wyd.Geol. Warszawa, 1979.
60. Karweta S.: Występowanie cynku i ołowiu w glebach GOP w wyniku zanieczyszczenia powietrza przez przemysł. Mat. XIX Ogólnopol. Zjazd nauk. PTG, 278, Kraków 1972.
61. Kaźmierczakowa R., Rams B.: Herba Polonica, 20, 373, 1974.
62. Kaźmierczakowa R.: Bull. Academie Polonaise Sci., 23, 611, 1975.
63. Klein D.H.: Environ. Sci. Technol., 6, 1972, 560.
64. Klocke A.: Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutzd., Braunschweig, 23, 1971, 164.
65. Klocke A.: Landw. Forschg. (Sonderheft), 27/I, 200, 1972.

66. Kloke A.: Staub-Reinhalt. Luft 34, 1974, 18.
67. Koetsfeld E., Lehr J.: Landbouwk. Tijdschr., 73, 371, 1961.
68. Krause G.H.M., Kaiser H.: Environ. Pollut., 12, 63, 1977.
69. Krüger E.: Freiburger Forschungsh. Ausg. B, 6, 47, 1951.
70. Lagerwerff J.V., Specht A.: Environ. Sci. a. Techn., 4, 583, 1970.
71. Lagerwerff J.V.: Soil Sci., 111, 129, 1971.
72. Lag J., Hvatum O.Ø., Bølviken B.: Norges Geologiske Uderskelse Universitetsforlaget 266, 141, 1969.
73. Lead in the air. Environ. Sci. a. Techn., 3, 1969, 529.
74. Leh H.O.: Gresunde Pfl. 18, 21, 1966.
75. Lener J., Bibr B.: Cesk.Hyg., 18, 282, 1973.
76. Lisk D.J.: Adv. Agron., 24, 283, 1972.
77. Mac Lean A.J., Halstead R.L., Finn B.J.: Can.J.Soil Sci., 49, 327, 1969.
78. Maksimow A.: Mikroelementy i ich znaczenie w życiu organizmów. PWRL, Warszawa 1954.
79. Markiewicz J.: Zanieczyszczenie środowiska a zdrowie. Społeczne cele ochrony środowiska. SIN, Katowice, 31, 1976.
80. Martin M.H., Conghtrey P.J.: Chemosphere 4, 155, 1975.
81. Mc Callum G., Woodward R.N.: Nature 209, 69, 1965.
82. Michels S., Crössmann G., Scholl G.: Staub-Reinhalt. Luft., 34, 23, 1974.
83. Mitchell R.L.: Trace elements. „Chemistry of the Soil”. Reinhold Publ., New York, 1955.
84. Mitchell R.L., Reith J.W.S.: J.Sci.Food Agr., 17, 437, 1966.
85. Motto H.L. i in.: Environ.Sci.a.Tech., 4, 1970, 231.
86. Mucha W., Sienkiewicz A., Szymańska M.: Zesz. probl. Post. Nauk roln., 179, 407, 1976.
87. Niźnik B., Paluch J.: Niektóre metale towarzyszące emisjom hutniczym i ich oddziaływanie na środowisko w Górnośląskim Okręgu Przemysłowym. Mat. I Krajowej Konf., „Wpływ zanieczyszczenia pierwiastkami śladowymi na przyrodnicze warunki rolnictwa”, 41, Puławy 1978.
88. Odén S., Berggren B., Engwall A.G.: Grundförbättring 23, 55, 1970.
89. Paluch J., Karweta S.: Die akkumulierung von Zink und Blei im Boden und Pflanzen. Zakł. Badań nauk. GOP-PAN, Mat. VI międzyn. Konf., 127, Katowice 1968.
90. Paluch J., Karweta S.: Ochrona Powietrza, 6, 2, 1970.
91. Perelman A.J.: Geochemia krajobrazu. PWN, Warszawa, 1971.
92. Praca zbiorowa: Zanieczyszczenie atmosfery. Biul. WUS i WSSE, Katowice 1973.
93. Pumphrey F.N., i in.: Agron. J., 55, 1963, 235.
94. Rains D.W.: Nature, 233, 210, 1971.
95. Roberts T.M., Gizyn W., Hutchinson T.C.: Lead contamination of air, soli, vegetation and people in the vicinity of secondary lead smelters „Trace Substances in Environmental Health — VIII”. A Symposium Univ. of Missouri, 155, Columbia 1974.
96. Roszyk E.: Rocz. glebozn. 19 (dodat.). 123, 1968.
97. Roszyk E., Roszyk S.: Rocz. gleb., 26, 278, 1975.
98. Santillan-Medrano J., Jurinak J.J.: Soil Sci. Soc., Am. Proc. 39, 851, 1975.

99. Sauchelli V.: Trace element in agriculture. (Ed.). Van Nostrand Reinhold Company. New York 1969.
100. Schmid W.E., Haag H.P., Epstein E.: *Physiol. Plantarum*, 860, 1965.
101. Schönbeck H.: *Staub-Reinh. Luft*, 34, 214, 1974.
102. Schroeder H.A., Balassa J.J.: *Science*, 140, 819, 1963.
103. Schroeder H.A., Buckman J.: *Arch. Environ. Health*, 14, 693, 1967.
104. Sillanpää M.: Trace elements in soils and agriculture. *Soil Bull.*, 17, FAO, Roma, 1972.
105. Siuta J. i in.: Oddziaływanie Huty Cynku na planowanie i jakość roślin oraz określenie kierunku produkcji roślinnej w rejonie Miasteczka Śląskiego. Cz. I i II. Puławy, 1973 (maszynopis).
106. Skawina T.: *Zesz. nauk. AGH (zesz. spec.)*, 12, 233, 1967.
107. Skawina T., Wąchalewski T.: Pierwiastki śladowe w glebach przemysłowych GOP. *Zakł. Badań nauk. GOP-PAN, Symp. Rekultywacja terenów przemysłowych. Biul.* 5, 235, 1965.
108. Skawina T. i in.: Badanie wpływu eksploatacji górniczej i odwodnienia na zachowanie się powierzchni terenu celem opracowania zasad jej kompleksowej ochrony. *Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków 1975 (maszynopis)*.
109. Sójkowski Z.: *Udział mikroelementów w metabolizmie roślin. PWRL, Warszawa 1971.*
110. Steinhübel G.: *Biologia, Bratislava*, 18, 23, 1963.
111. Takijima Y., Katsumi F., Takezawa K.: *Soil Sci. Plant Nutr.*, 19, 235, 1973.
112. Turski R., Baran S., Warda Z.: *Probl. Agrofiz.*, 12, 16, 1974.
113. Turski R., Baran S.: *Zesz. probl. Post. Nauk rol.*, 179, 609, 1976.
114. Underwood E.J.: Trace elements in human and animal nutrition. Academic Press Inc., N. York and London, 1962.
115. Vetter H., Mählop R.: *Landw. Forschg.*, 24, 294, 1971.
116. Vetter H.: *Staub Reinhalt. Luft*. 34, 10, 1974.
117. Vinogradov A.P.: *Geochimija redkich i rassejannykh chimičeskikh elementov v počvach. Moskva 1957.*
118. Voříšek V., Bečka J.: *Acta Univ. Agric. Fac. Agron. Brno*, 17, 601, 1969.
119. Vuorinen J.: *J. Sci. Agric. Soc. of Finland*, 30, 30, 1958.
120. Warda Z.: *Zesz. prob. Post. Nauk rol.*, 179, 597, 1976.
121. Warren H.V., Delavault R.E.: *J. Sci Food Agric.*, 13, 96, 1962.
122. Watanabe F.S., Linsay W.L., Olsen S.R.: *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 1965, 562.
123. Wilkins D.: *Nature*, 180, 37, 1957.
124. Williams C.H., David D.J.: *Aust. J. Soil Res.*, 11, 43, 1973.
125. Zębczyński S.: *Post. Nauk rol.*, 5, 3, 1970.
126. Zemła S.: *Przegl. geogr.*, 44, 119, 1972.
127. Yamamota N., Shigematsu J.: *Bull. Inst. Public Health (Tokyo)*, 19, 1, 1970.