

Tomasz Ciesielczuk

**Pobieranie zanieczyszczeń organicznych
i nieorganicznych
z wody przez rośliny uprawne**

Projekt zrealizowany w ramach operacji pn. „Zakładanie lokalnych partnerstw do spraw wody (LPW) – nowatorskie elementy racjonalnej gospodarki wodnej na obszarach wiejskich” w ramach realizacji planu operacyjnego KSOW na lata 2020–2021 w zakresie SIR



Opolski Ośrodek Doradztwa Rolniczego w Łosowie
ul. Główna 1, 49-330 Łosów
www.oodr.pl, www.sir.oodr.pl
tel. 77 4437 111

Skład i druk:

Wydawnictwo i Drukarnia Świętego Krzyża
45-007 Opole, ul. Katedralna 8A
Tel. 77 44 17 140, e-mail: sekretariat@wydawnictwo.opole.pl
www.wydawnictwo.opole.pl
www.krzyz.opole.pl

Wstęp

Rośliny jako organizmy autotroficzne potrzebują do swojego wzrostu składników mineralnych pobieranych z gleby, a właściwie z roztworu glebowego (wody glebowej). Proces ten jest możliwy dzięki systemowi korzeniowemu. Dodatkowo, niewielkie ilości jonów lub związków pobierane są także poprzez blaszki liściowe i łodygi, czyli uogólniając – część nadziemną. Rośliny mikoryzujące lub żyjące w innym rodzaju symbiozy np. z grzybami lub bakteriami mogą otrzymywać składniki potrzebne do rozwoju bezpośrednio – na drodze transferu międzykomórkowego (poprzez plazmodesmy) od organizmu współistniejącego w tkankach rośliny. Dzieje się tak w przypadku porostów – organizmów symbiotycznych których plecha składa się w części z tkanek grzybów (które roślinami nie są) oraz glonów. Składniki pobierane przez rośliny z rolniczego punktu widzenia to przede wszystkim makro i mikroelementy. Makroelementy to: azot, fosfor, potas wapń i siarka, natomiast mikroelementy to: żelazo, bor, cynk, miedź, kobalt, molibden, a nawet nikiel i lit. Należy zwrócić uwagę, iż mikroelementy należą do grupy metali – w tym wyodrębnionej grupy tzw. „metali ciężkich”. Metale ciężkie to te pierwiastki metaliczne, których ciężar właściwy przekracza $4,5\text{g/cm}^3$. Zasadniczo są one postrzegane jako toksyczne, jednak w niewielkich ilościach są niezbędne do rozwoju roślin, stanowiąc m.in. kofaktory enzymów roślinnych. W przypadku braku kofaktorów enzymy nie będą działać, a zatem roślina (lub zwierzę) nie będzie w stanie rosnąć lub wytwarzać organy rozmnażania generatywnego. Ponadto stosowanie oprysków zawierających metale ciężkie (np. cynk i miedź) może w znaczny sposób zapobiegać występowaniu chorób roślin. Znane są opryski preparatami miedziowymi brzoskwiń w celu kontrolowania kędzierzawki - nieuleczalnej niegdyś choroby wirusowej. Właściwą i główną drogą pobierania tych składników to układ gleba – roztwór glebowy – komórka roślinna. Zatem aby dany pierwiastek mógł być pobrany musi występować w formie rozpuszczalnej w wodzie, oczywiście w obecności innych związków, które czasem mogą powodować wytrącanie się biogenów w postaci nierozpuszczalnych kompleksów. Metale ciężkie u finalnego konsumenta – człowieka (ale także u zwierząt hodowlanych) mogą wywoływać nie tylko choroby

nowotworowe, ale także problemy z prokreacją, choroby nerek, wątroby oraz nieodwracalne negatywne zmiany w układzie nerwowym z których wiele może mieć charakter letalny (Khan i wsp. 2015).

Transport na drodze roztwór glebowy – cytoplazma komórki odbywa się trzema drogami – osmotyczną – czyli uogólniając na zasadzie różnicy stężeń, tzw. transportem aktywnym – a więc poruszaniu się jonów lub nawet związków chemicznych wbrew gradientowi stężeń i potencjałowi elektrochemicznemu oraz poprzez endocytozę choć niektórzy badacze marginalizują tą drogę, jako istotną w odżywianiu roślin. Osmoza czyli dyfuzja (dyfuzja prosta, złożona i ułatwiona) obejmuje transport nie tylko biogenów, ale także anionów i kationów nie będących substancjami odżywczymi sensu stricte, czyli także zanieczyszczeń organicznych – kationów metali ciężkich nie biorących udziału w metabolizmie oraz anionów cyjankowych. Niewielkie cząsteczki zanieczyszczeń organicznych także mogą być pobierane tą drogą. Dyfuzja prosta zachodzi od stężenia wyższego do niższego, aż do momentu wyrównania stężeń. Dyfuzja złożona zależy nie tylko od stężenia, ale także różnicą potencjału elektrycznego i oraz różnicą ciśnienia osmotycznego. Dyfuzja ułatwiona zachodzi za pomocą kanałów jonowych i permeaz (białek transportujących).

Za transport aktywny opowiadają cząsteczki transportujące (głównie są to białka o znacznych masach oraz kwasy organiczne), które przenikając przez błonę komórkową są w stanie przynieść nie tylko jony ale także nawet stosunkowo duże cząsteczki do wnętrza komórek. Na ten transport zużywana jest energia zawarta w cząsteczkach ATP (adenozynotrójfosforanu), który ulega stopniowemu rozkładowi do ADP i AMP odszczepiając kolejne reszty fosforanowe. Białka transportujące (czyli enzymy zwane permeazami) przenikają przez błonę komórkową w ten sposób, że centrum aktywne jest ściśle dopasowane do rodzaju i kształtu cząsteczek, które to białko transportuje.

Ściana komórkowa występująca u roślin, nie stanowi bariery dla pobieranych składników, choć przypisuje się jej także rolę kationowymienną oraz sorpcyjną o niewielkim powinowactwie i jest zwykle traktowana jako mechaniczny szkielet komórek (Thakur i wsp. 2016). Endocytoza i fagocytoza polegająca na pobieraniu dużych cząsteczek związków chemicznych,

a nawet cząstek o rozmiarach nano czyli poniżej 1µm. Mechanizm ten polega na wpuklaniu do wewnątrz błony komórkowej, która otacza pobieraną cząstkę, a następnie uwalnia ją do wnętrza komórki. Ten rodzaj transportu obejmuje także proces w przeciwną stronę – komórka może w ten sposób może pozbywać się metabolitów lub znacznych rozmiarów cząsteczek będących produktami syntez biochemicznych.

Jedynym pierwiastkiem, w który rośliny zaopatrują się zupełnie niezależnie, jest węgiel - czyli podstawowy budulec tkanek, który pobierany jest jako dwutlenek węgla lub kwas węglowy. Jeśli natomiast zostaną pobrane związki organiczne, to przy założeniu przynajmniej częściowego ich zmetabolizowania, to węgiel pierwotnie wchodzący w skład cząsteczek zanieczyszczeń węglowodorowych (np. związków ropopochodnych), także zostanie wykorzystany do budowy tkanek roślinnych.

Transport aktywny jest odpowiedzialny za przenoszenie do wnętrza komórek chelatów oraz związków chemicznych które nie występują w postaci jonów. Są to niestety związki niepotrzebne roślinom do rozwoju, a występując w większych stężeniach mogą powodować wady rozwojowe i zatrzymanie wzrostu, kwitnienia oraz plonowania. Z punktu widzenia zabiegów ochrony roślin, transport aktywny jest niezwykle ważny – umożliwia bowiem przenikanie cząsteczek związków chemicznych – regulatorów wzrostu, pestycydów do wnętrza komórek.

Osobną drogą transportową jest wymiana gazowa poprzez aparaty szparkowe liści. Dotyczy ona głównie substancji których prężność par jest na tyle wysoka iż w warunkach normalnych wytwarzają one formę gazową. Jest to droga szczególnie istotna przy eliminacji lekkich zanieczyszczeń organicznych. Jednak z uwagi na to iż nie jest to główna droga pobierania składników z wody nie będzie ona tu szerzej omawiana. W wyjątkowych jednak przypadkach może być jednak drogą wzbogacania roślin w metale ciężkie – jeśli występują znaczne ilości pyłów pochodzenia przemysłowego (Li i wsp. 2015).

Rodzaje zanieczyszczeń

Zanieczyszczenia z którymi mają do czynienia rośliny uprawne (oczywiście inne rośliny także), możemy podzielić na nieorganiczne i organiczne.

Zatem rośliny uprawne narażone są na trzy duże grupy substancji zanieczyszczających:

- związki (lub atomy czy jony) nieorganiczne
- związki organiczne w postaci cząsteczkowej
- polimery w postaci nano- i mikrocząstek, które są rozpatrywane w kategorii pyłu.

Zanieczyszczenia nieorganiczne

To zwykle jony metali (w tym metali ciężkich). Przede wszystkim są to: rtęć, ołów, kadm, nikiel, cyna, chrom, miedź, cynk, lit, bar, arsen, kobalt oraz molibden. Arsen i lit nie należą do grupy metali ciężkich, jednak ich analiza w tkankach roślinnych jest prowadzona z uwagi na właściwości toksyczne. Zanieczyszczenia nieorganiczne, których poziomy stężeń należy monitorować to cyjanki (występujące np. jako jony CN^-). Dodatkowo jako zanieczyszczenia nieorganiczne można rozpatrywać cząstki pyłu mineralnego – np. azbestu, który był szeroko wykorzystywany w przemyśle budowlanym (pokrycia dachowe oraz materiały termoizolacyjne) oraz samochodowym.

Zanieczyszczenia organiczne

Związki z grupy ropopochodnych czyli benzyny, oleje napędowe i smarowe, związki z grupy węglowodorów aromatycznych (tzw. monoaromatycznych) np. benzen, toluen, ksyleny, etylobenzen. Związki z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) np. benzo(a)piren. Węglowodory chlorowane - np. trichlotoeten, chlorobenzeny czy chlorofenole). Znaczna – i ciągle rosnąca grupa pestycydów – a więc związków toksycznych celowo stosowanych w uprawach w celu ochrony przed szkodnikami, chorobami oraz do zwalczania chwastów. Dużą uwagę należy zwracać także na pestycydy dawno wycofane z obrotu i ich metabolity. Należy wymienić tu przede wszystkim DDT oraz aldrynę i dieldrynę.

Do zanieczyszczeń należących do innych grup należą dioksyny i furany, fenole (np. bisfenole stosowane w papierach do drukarek termicznych), deter-

genty, krezole, ftalany oraz inne rzadziej spotykane np. polibromowane etery difenyłowe (stosowane jako retardanty zapłonu w urządzeniach elektronicznych) farmaceutyki oraz kosmetyki oraz metabolity tych grup związków.

Zanieczyszczenia polimerowe

Coraz częściej spotykamy się z pyłem organicznym nazywanym ogólnie mikro i nanoplastikiem. Są to cząstki polimerów organicznych (tj. popularnie wykorzystywanych tworzyw sztucznych np. polietylenu, poliwęglanu, polipropylenu i innych). Oddzielone od pierwotnego produktu w efekcie procesów starzenia (procesy starzeniowe powodujące powolny rozpad polimeru to nie tylko biodegradacja, która w tym akurat przypadku zachodzi bardzo powoli, ale przede wszystkim działanie promieniowania UV oraz ozonu, lub uszkodzeń mechanicznych - ścierania), stanowią organiczną część pyłu zawieszonego. Polimery jako związki o niewielkiej aktywności chemicznej mają działanie mechaniczne zatykając aparaty szparkowe oraz prowadząc finalnie do mechanicznych uszkodzeń komórek, a mniejsze z nich są pobierane przez rośliny.

Podstawy prawne

Jakość gleby od której w sposób bezpośredni zależy jakość plonu jest chroniona grupą aktów prawnych oraz dodatkowo zaleceniami zawartymi w Kodeksie dobrej praktyki rolniczej. Przestrzeganie tych aktów w sposób zasadniczy pozwala na uzyskanie plonu spełniającego wymagania jakościowe, a co za tym idzie nie zagrażający zdrowiu i życiu ludzi i zwierząt.

Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2007, Nr 147, poz. 1033 z późn. zmianami Dz. U. z 2021 r. poz. 76).

Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonywania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz.U. 2008, Nr 119, poz. 765).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 6 lutego 2015 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2015 poz. 257 z późn. zmianami).

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 20 stycznia 2015 r. w sprawie procesu odzysku R10 (Dz.U. z 20 stycznia 2015).

Dodatkowo wyszczególnić można (niestanowiący aktu prawnego) Kodeks Dobrej Praktyki Rolniczej, opublikowany przez Ministerstwo Rolnictwa i Rozwoju Wsi oraz Ministerstwo Środowiska w roku 2004 oraz Zbiór Zaleceń Dobrej Praktyki Rolniczej z roku 2019.

Dopuszczalne ilości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych (Dz.U. 2015 poz. 257 z późn. zm.) są relatywnie wysokie, jednak należy zwrócić uwagę iż równolegle obowiązują przepisy ograniczające masę stosowanych osadów (określone w załączniku nr 1 do Rozporządzenia), nie mogą przekraczać „w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne – 3 Mg s.m./ha/rok”. Oczywiście zróżnicowana jakość ścieków generuje powstanie innych osadów ściekowych w każdej oczyszczalni. Szczególnie narażone na zanieczyszczenie metalami są osady powstające w części ze ścieków przemysłowych pochodzących z garbarni, przemysłu farbiarskiego oraz z przemysłu drzewnego. Ponadto, należy zwrócić szczególną uwagę na znaczne uwodnienie osadów ściekowych dostępnych w oczyszczalniach ścieków. Materiał ten o zwykle czarnej barwie (nawet po higienizacji tlenkiem wapnia), ma zwykle konsystencję od maziowatej do ciastowatej, a nawet ziemistej, może być uwodniony w 80–85%. Z jednej strony umożliwia to aplikację tradycyjnym rozrzutnikiem obornika, z drugiej jednak może powodować przekraczania maksymalnych dawek, co stanowi zagrożenie nie tylko dla wód podziemnych ale przede wszystkim dla jakości plonu uzyskanego z tego areału. Szczególnie wrażliwe na przekroczenia są gleby lekkie, których kompleks sorpcyjny ma niewielką pojemność. W Tab.1 zamieszczono dopuszczalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych. Każdorazowe badanie składu osadów pod kątem zawartości tych pierwiastków stanowi podstawę bezpiecznego stosowania osadów na gruntach wykorzystywanych rolniczo. Oprócz metali ciężkich, istotnymi składnikami których poziomy należy monitorować są agrochemikalia w tym pestycydy oraz ich metabolity. W poniższej tabeli (Tab.2) pokazano maksymalne poziomy stężenia dla poszczególnych grup gleb. Czerwoną ramką zaznaczono grupę II do której zakwalifikowano gleby rolnicze i gleby ogrodów działkowych. Stężenia te (wyrażone w mg/kg s.m.) są dość rygorystycznie z uwagi na wysoką toksyczność chroniczną tych związków.

Tab.1. Zawartość maksymalna metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do odzysku metodą R10

Lp.	Metale	Zawartość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadów nie większa niż przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych		
		w rolnictwie oraz do rekultywacji gruntów na cele rolne	do rekultywacji terenów na cele nierolne	przy dostosowywaniu gruntów do określonych potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach zabudowy i zagospodarowania terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz
1	2	3	4	5
1	Kadm (Cd)	20	25	50
2	Miedź (Cu)	1000	1200	2000
3	Nikiel (Ni)	300	400	500
4	Ołów (Pb)	750	1000	1500
5	Cynk (Zn)	2500	3500	5000
6	Rtęć (Hg)	16	20	25
7	Chrom (Cr)	500	1000	2500

Tab.2. Maksymalne poziomy stężeń pestycydów w glebach

V. ŚRODKI OCHRONY ROŚLIN						
V.A. PESTYCYDY CHLOROORGANICZNE						
1	DDT/DDE/DDD ⁹⁾	0,0025	0,12	0,025	0,25	
2	Aldryna	0,0025	0,025	0,025	0,25	
3	Dieldryna	0,0005	0,005	0,005	0,50	
4	Endryna	0,001	0,01	0,01	0,50	
5	α -HCH ¹⁰⁾	0,0025	0,025	0,025	1	
6	β -HCH ¹⁰⁾	0,001	0,01	0,01	0,5	
7	γ -HCH ¹⁰⁾	0,0001	0,01	0,001	0,05	
V.B. PESTYCYDY – ZWIĄZKI NIECHLOROWE						
1	Carbaryl	0,05	0,2	0,2	0,2	
2	Carbofuran	0,05	0,2	0,2	0,2	
3	Maneb	0,05	0,2	0,2	0,2	
4	Atrazyna	0,005	0,05	0,05	0,05	

Znaczne masy bogatych w biogeny i materię organiczną kompostów wytworzonych w zakładach gospodarki komunalnej jest złej jakości (zawartość metali ciężkich). Jeśli taki kompost nie spełnia wymagań jakościowych zawartych w rozporządzeniu, Dz.U. 2008, Nr 119, poz. 765, to może być poddany odzyskowi metodą R10. Umożliwia to wykorzystanie takiego materiału na gruntach rolniczych. Zastosowanie takiego kompostu na gruntach bezglebowych, zdegradowanych lub zdewastowanych (np. przemysłowych), znacznie przyspieszy naturalną sukcesję roślin poprzez wzrost możliwości retencji wody oraz wysoką zawartość biogenów w formach przyswajalnych dla roślin.

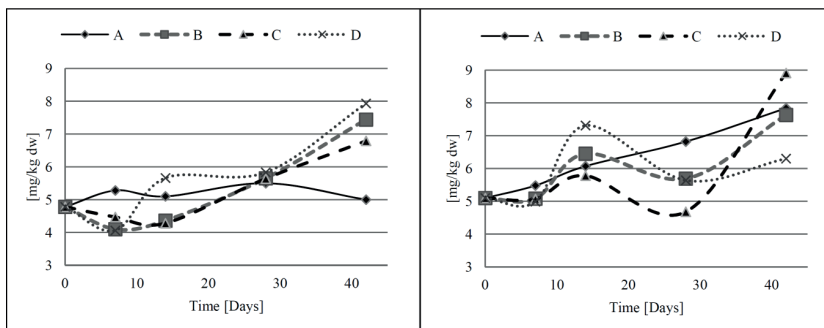
Pośród metali wskazanych do monitoringu, najbardziej rygorystyczne wartości zastosowano w przypadku najbardziej toksycznych metali – kadmu i rtęci. Ich obecność w glebach może znacząco obniżyć jakość plonów, a ponadto wpłynąć na zwiększoną częstotliwość występowania chorób mających podłoże genetyczne. Podobnie jak w przypadku wody pitnej, najmniej ostre wymagania stawiane są w przypadku stężenia cynku jako pierwiastka bardzo potrzebnego w metabolizmie roślin, zwierząt i człowieka, który jest kofaktorem metaloenzymów proteolitycznych oraz np. polimerazy DNA i polimerazy RNA, a więc kwasów nukleinowych mających bezpośredni wpływ na dziedziczenie oraz biosyntezę białek. Jego niedobory powodują spowolnienie wzrostu, atrofię jąder, upośledzenie procesu gojenia się ran czy zaburzenia smaku. Niektóre z metali postrzegane jako silnie toksyczne, są niezwykle istotnymi mikroelementami. Przykładem takiego pierwiastka jest chrom. Jest on składnikiem „czynnika tolerancji glukozy” który ułatwia działanie insuliny. Niedobór chromu spowoduje zatem nietolerancję glukozy. Należy oczywiście zawsze pamiętać o niewielkiej różnicy pomiędzy ilością niezbędną, a toksyczną. Dobrym przykładem jest miedź. Jej niedobór powoduje zespół Menkesa objawiający się spowolnieniem wzrostu, niedorozwojem umysłowym, demineralizacją kości, łamliwością włosów, upośledzeniem procesu gojenia się ran oraz zaburzeniami smaku. Nadmiar tego pierwiastka powoduje chorobę Wilsona (gromadzenie Cu w wątrobie), co objawia się zażółceniem rogówki oka, chronicznym zmęczeniem oraz marskością wątroby.

Mobilność pierwiastków metalicznych w glebach

Przechodzenie jonu metalicznego do roztworu glebowego (a co za tym idzie możliwości pobrania go przez rośliny), ściśle zależy nie tylko od stężenia danego pierwiastka w glebie ale przede wszystkim od rodzaju związku w jakim występuje ten metal (ponieważ występowanie w formie wolnej – jako czysty pierwiastek - jest niezwykle rzadkie i dotyczy tylko terenów przemysłowych, a nie rolniczych) oraz od warunków środowiska glebowego – głównie zaś od odczynu, zawartości materii organicznej, kationowej pojemności wymiennej oraz potencjału redox (Khan i wsp. 2015). Generalnie przyjmuje się, że im niższy odczyn (gleba bardziej kwaśna), tym mobilność metali większa, a im wyższy (gleba bardziej alkaliczna) – mniejsza. Ponadto nawożenie gleb obornikiem, gnojowicą, kompostem, a w szczególności osadami ściekowymi może stanowić proces silnie wzbogacający glebę m.in. w metale występujące często w formach łatwo rozpuszczalnych (Brandli i wsp. 2005, Ciesielczuk i Kusza 2009, Oleszczuk 2006, Oleszczuk i wsp. 2007, Rate i wsp. 2004, Weber i wsp. 2007). Dostające się do gleb allochtoniczne jony metali są sorbowane przede wszystkim w warstwie próchnicznej (Kluska 2004).

Jak już wspomniano, w warunkach podwyższonego pH mobilność wielu metali jest niższa, jednak podobnie do rozpuszczalnej materii organicznej (DOM), miedź i nikiel, a także cynk i chrom przy pH 7 lub nawet wyższym mogą być nadal mobilne, a ich zawartość w głębszych poziomach gleb może wzrastać. Ponadto mogą być aktywnie pobierane przez rośliny

Ryc.1. Przemieszczanie się jonów miedzi w profilu glebowym bez dodatku popiołu (wykres lewy) i z dodatkiem popiołu ze spalania biomasy (wykres prawy) (Ciesielczuk i wsp. 2014)



występując nawet w niewielkich stężeniach, co wskazuje, że w ich przypadku wapnowanie nie będzie dawało pożądanego efektu unieruchomienia (immobilizacji) ich w kompleksie sorpcyjnym (Cappuyns i Swennen 2008, Markiewicz-Patkowska i wsp. 2005, Kuziemska i Kalembasa 2010). Nawet alkalizacja środowiska glebowego za pomocą $\text{Ca}(\text{OH})_2$, może nie ograniczać skutecznie migracji niektórych metali (np. miedzi) przemieszczających się wraz z migrującymi w profilu wodami gruntowymi (Yao i wsp. 2009). Na rysunku (Ryc.1.) pokazano przemieszczanie się jonów miedzi zawartych w nanosie powodziowym znajdującym się na powierzchni gleby. Alkalizacja gleby popiołem z biomasy z 6,62 do 7,36 nie wpłynęło na mobilność jonów miedzi w glebie. Podobne zjawisko – choć słabiej zaznaczone zaobserwowano w przypadku cynku i chromu (Ciesielczuk i wsp. 2014).

Analiza metali

Zawartość całkowita metali nie daje pełnego obrazu dostępności poszczególnych pierwiastków dla roślin. W związku z tym, nawet gleby o stosunkowo wysokich poziomach stężeń metali nie zawsze generują zagrożenie zanieczyszczenia tkanek roślin (finalnie zanieczyszczenia plonu, co może go eliminować z wykorzystania na pasze lub jako żywność dla ludzi). W celu określenia mobilności metali stosuje się technikę zwaną ekstrakcją sekwencyjną. Polega to na traktowaniu próbki gleby coraz bardziej agresywnie działającymi związkami, pozwalającymi na uruchamianie coraz trudniej rozpuszczalnych związków i kompleksów zawierających analizowane pierwiastki metaliczne. Jedną z najbardziej popularnych jest ekstrakcja sekwencyjna wg. Tessiera lub ekstrakcja BCR. W metodzie Tessiera otrzymujemy 5 różnych frakcji – czyli form metali o różnym stopniu biodostępności.

F-I Frakcja wymienna – najłatwiej rozpuszczalna w wodzie ekstrahowana l roztworem chlorku magnezu (MgCl_2) o stężeniu 1 mol/dm^3

F-II Frakcja związana z węglanami – także łatwo dostępna, Ekstrakcja trwa 5 godzin za pomocą octanu sodowego (CH_3COONa) o stężeniu 1 mol/dm^3 .

F-III To frakcja związana z wodorotlenkami żelaza I manganu. Trudniej dostępna, jednak w specyficznych warunkach metale te mogą

być częściowo pobierane. Ekstrakcja chlorowodorkiem hydroksylaminy ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) o stężeniu $0,04\text{-mol/dm}^3$ w 25% kwasie octowym (CH_3COOH).

F-IV Frakcja związana z trwałą substancją organiczną w niewielkim tylko stopniu dostępna dla roślin. Ekstrakcja w HNO_3 $0,02\text{ mol/dm}^3$ i perhydrolu (H_2O_2) o stężeniu 30%.

F-V Frakcja rezydualna – niedostępna dla roślin. Ekstrakcja jest prowadzona stężoną wodą królewską (kwas solny i azotowy w stosunku objętościowym of 3 : 1).

Za jedną z bardziej obiektywnych metod pozwalających na określenie zawartości metali możliwych do pobrania z gleby przez rośliny jest metoda jednoczynnikowej ekstrakcji (co stoi w opozycji do ekstrakcji wieloczynnikowej) z EDTA (kwas wersenowy), która obecnie uważana jest za bardziej wiarygodną niż ekstrakcje z wykorzystaniem DTPA, NH_4NO_3 lub CaCl_2 (Intawongse i Dean 2006). Ta prosta metoda z powodzeniem zastępuje długotrwałą i uciążliwą dla laboranta ekstrakcję sekwencyjną. W celu określenia pobierania metali przez rośliny znajduje zastosowanie współczynnik transportu TF (transfer factor). $\text{TF} = C_{\text{rośl}} / (C_{\text{calk}} - C_{\text{gleba}})$. Im wyższy współczynnik TF tym więcej metali zostanie pobranych z gleby przez roślinę. Wyniki badań wskazują na znaczne zmienności współczynnika nawet przy rozpatrywaniu różnych tkanek jednej odmiany konkretnego gatunku rośliny uprawnej. Oczywiście jest to wynik podłoża w którym roślina jest uprawiana oraz wewnętrznych mechanizmów transportujących dany pierwiastek w roślinie. W podłożu bowiem dany pierwiastek może występować w innych minerałach/związkach, co finalnie da inną przyswajalność tego pierwiastka dla roślin.

Pobieranie związków nieorganicznych

Największe zdolności do pobierania metali z gleb mają rośliny określane jako hiperakumulatory metali. Współczynnik TF w ich przypadku jest 50-100x wyższy niż w przypadku roślin nie będących hiperakumulatorami. Dodatkowo, zgromadzone wysokie ilości metali nie powodują w ich przypadkach zniszczeń tkanek (objawiających się np. nekrozami) oraz nie wpływają negatywnie na zasadnicze procesy życiowe tych roślin (Thakur i wsp. 2016).

Metale które wykazują właściwości toksyczne dostają się na areale rolnicze wraz z nawozami, agrochemikaliami, ściekami komunalnymi a także zanieczyszczonym powietrzem (Khan i wsp. 2015). Zahamowana wymiana gazowa sprzyja większej koncentracji CO₂ w powietrzu glebowym, co nie tylko uwalnia metale ciężkie do roztworu, ale także sprzyja uruchamianiu toksycznego glinu (Rakowska i wsp. 2012). Uwolnione do roztworu glebowego metale są pobierane pasywnie – na zasadzie różnicy stężeń. Jednak ilość pobranych metali nie zależy tylko od rodzaju pierwiastka, ale także od gatunku rośliny – czyli jej zdolności do ochrony przed nadmierną ilością toksycznych pierwiastków. W eksperymencie laboratoryjnym prowadzonym z wykorzystaniem sałaty, szpinaku, marchwi oraz rzodkiewki zanotowano wartości współczynnika TF malejąco w porządku Mn>Zn>Cd>Cu>Pb. Zatem najwięcej roślina pobierała manganu, najmniej zaś – ołowiu. Szczególnie interesujące jest zachowanie silnie toksycznego kadmu, którego zawartość w liściach rzodkiewki i marchewki była statystycznie istotnie wyższa niż w korzeniach tych roślin, co wydaje się z jednej strony interesujące i wskazuje na aktywny transport tego metalu do części nadziemnej, jednak z punktu widzenia bezpieczeństwa konsumentów - pozytywne (Intawongse i Dean 2006).

Rośliną z wysokimi wartościami współczynnika TF jest pomidor. Współczynniki te wynoszą 11, 22, 9 i 14 odpowiednio dla Cr, Cu, Ni oraz Pb. Wartości te dla innych roślin uprawnych są zdecydowanie niższe (najczęściej niższe od jedności) (Khan i wsp. 2015). Transport pobranych metali w obrębie rośliny zależy od aktywności fitochelatyn – peptydów roślinnych których zadaniem jest wychwytywanie pobranych metali z cytoplazmy i zdeponowanie ich w wakuolach (Khan i wsp. 2015).

Szczególnie istotne są miejsca narażone na pyły sedymentujące na powierzchnię gleby z emitora fabryki, składowiska odpadów lub spalarni odpadów komunalnych, a także emitatorów palenisk domowych (Karczewska i wsp. 2009, Rosik-Dulewska i wsp. 2008). Takie gleby charakteryzują się znaczną ilością metali, które stanowią potencjalne zagrożenie dla roślin uprawnych, które mają stanowić materiał wyjściowy do produkcji pasz lub żywności dla ludzi. W takim środowisku przeprowadzono eksperyment polowy, którym miał ocenić wpływ emisji ze spalarni na jakość gleby

i roślin. Miejsce badań było oddalone o 0,5km od spalarni odpadów na dominującym kierunku wiatrów, stąd narażenie było szczególnie wysokie. Stężenia dwóch toksycznych metali (zaw. całkowita) przekraczała Polskie standardy jakości gleb (Tab.3.), co eliminuje je z możliwości uprawy.

Tab.3. Średnie stężenia metali ciężkich (mg/kg s.m.) w roślinach i glebie (Li i wsp. 2015)

	Cr	Cd	Pb	Cu	Ni
Gleba	285	62,1	14,9	13,5	10,1
Części nadziemne roślin	55,7	11,7	27,6	7,65	24,7
Korzenie roślin	41,4	8,52	19,7	33,4	9,77

Dopuszczalny poziom zawartości chromu wynosi 150 mg/kg s.m., kadmu 2 mg/kg s.m. W tym drugim przypadku było to 30-krotne przekroczenie. Jest to szczególnie niebezpieczne dla konsumentów, gdyż kadm jest pobierany przez rośliny w dużych ilościach. Stężenia ołowiu zanotowane w pędach i korzeniach roślin były wyższe niż w glebie, a w przypadku niklu było wyższe tylko w liściach. Może to być wynikiem współwystępowania dwóch procesów – kumulacji tych metali w tkankach przy jednoczesnym wzbogacaniu na drodze powietrze-roślina (a więc z pominięciem gleby i wody glebowej) (Li i wsp. 2015).

Jednym z ciekawszych mechanizmów autodekontaminacji roślin jest fitowolatilizacja. Proces ten polega na usuwaniu rtęci z roślin za pomocą transportu do liści a następnie usuwania poprzez aparaty szparkowe (Thakur i wsp. 2016). Zjawisko to, wykorzystuje się przy oczyszczaniu gleby (procesach określanych mianem fitoremediacji) zanieczyszczonej rtęcią, co jest szczególnie istotne w przypadku terenów przemysłowych. Jednak jedynie ten metal może być usuwany tą drogą. Pozostałe metale można usuwać z wykorzystaniem roślin „hiperakumulatorów” pod warunkiem zbierania ich i po wysuszeniu przekazywania do profesjonalnej spalarni odpadów.

Szczególną rolę w sorbowaniu metali ma biowęgiel stosowany jako czynnik poprawiający właściwości gleby. Znaczna powierzchnia sorpcyjna, może przyczynić się do istotnego zmniejszenia stężeń metali ciężkich w roztworze glebowym, co potwierdza zasadność stosowania tego materiału w rolnictwie

Pobieranie związków organicznych

Błona fosfolipidowa jest teoretycznie nieprzepuszczalna dla cząstek większych niż niewielkie cząsteczki związków nieorganicznych (woda, jonowe formy azotu, fosforu, potasu i innych), a jednak pobierane są związki organiczne o długich łańcuchach oraz pierścieniowe. W przypadku liści (które dodatkowo posiadają kutner lub włoski) pobieranie cząstek związków organicznych jest negatywnie skorelowane z wielkością cząsteczek (Wang i Liu 2007). Czynnikiem wpływającym na pobieranie tych związków jest ich lipofilność. Zanieczyszczenia te dostają się do gleby głównie w wyniku działalności człowieka – np. w efekcie wycieków materiałów pędnych lub procesów spalania. Pył mineralny wraz z zaadsorbowanymi na jego powierzchni związkami nieorganicznymi powstającymi w efekcie niecałkowitego utlenienia paliw (zwykle paliw stałych) sedymentuje na powierzchnię gleby. Związki te (np. wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne czyli WWA, dioksyny PCDD, furany PCDF lub polichlorowane węglowodory) są niezwykle stabilne w czasie w wyniku niskiej podatności na biodegradację oraz odporności na promieniowanie UV. Należą do tzw. trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) (Laskowski 2005). Są one silnie hydrofobowe i nie powinny się przemieszczać do roztworu glebowego, jednak w efekcie współwystępowania związków naturalnych o charakterze surfaktantów oraz w wyniku działania enzymów fauny glebowej ich niewielka ilość może przejść w formę rozpuszczoną w wodzie. Znaczne ilości tych związków dostają się do gleb wraz z nawożeniem mineralnym popiołami pochodzącymi ze spalania biomasy, ponieważ popioły te zawierają znaczne ilości niedopału chemicznego – czyli właśnie WWA, PCDD i PCDF. Jeden z mechanizmów negatywnego działania WWA jest enzym zwany cytochromem P450. Związek z grupy WWA zamieniany jest w epoksyd przez cytochrom P450. Epoksyd taki alkiluje DNA, co czyni je związkami kancerogennymi. Najwyższe ilości szczególnie rakotwórczych dioksyn, furanów i WWA znajdują się w pyłach emitowanych z procesów spalania odpadów w paleniskach domowych (Ciesielczuk i wsp. 2011). W poniższej tabeli (Tab.4.) przedstawiono wyniki analizy zawartości WWA w glebie bez dodatku oraz z dodatkiem popiołu z biomasy zastosowanego w celu uzupełnienia niedoborów wapnia (Ciesielczuk i wsp. 2006).

Tab.4. Zawartość WWA w glebie bez dodatku (G) oraz z dodatkiem popiołu ze spalania biomasy drzewnej (GP) [ug/kg s.m.] w odniesieniu do poziomów dopuszczalnych

	G	GP	Rozpuszczalność w wodzie (ug/dm ³)	Dz.U. 165 poz. 1359
naftalen	41,816	40,434	31600	100
acenaftylen	29,478	35,106	3420	nl
acenaften	36,353	40,434	4000	nl
fluoren	44,264	60,223	800	100
fenantren	80,429	88,764	435	100
antracen	149,65	156,50	1290	nl
fluoranten	130,25	180,67	260	100
piren	129,69	150,79	133	nl
benzo(a)antracen	98,700	111,12	11,0	100
chryzen	156,43	180,57	1,89	100
benzo(b)fluoranten	109,34	116,73	2,4	nl
Benzo(k)fluoranten	151,16	173,53	0,76	100
Benzo(a)piren	76,003	86,957	3,8	30
indeno(1,2,3-cd)piren	57,544	89,525	praktycznie nierozpuszczalny	nl
dibenzo(a,h)antracen	pgo	pgo	0,4	nl
benzo(g,h,i)perylene	5,180	9,038	0,5	100
Suma WWA	784,23	931,31		1000
Suma 16 WWA	1296,3	1520,4		nl

pgo – poniżej granicy oznaczalności, nl – wartość dopuszczalna nie limitowana

Pomimo, że powszechnie WWA uważane są za nierozpuszczalne w wodzie (wiec niedostępne dla roślin), rozpuszczalność tych związków (pomimo ich hydrofobowego charakteru) jest stosunkowo wysoka. Wskazuje to na możliwość pobierania ich przez rośliny i akumulację w tkankach, co – z uwagi na kancerogenne i mutagenne działanie - stanowi zagrożenie dla kolejnego ogniwa w łańcuchu pokarmowym. Dodatkowym zagrożeniem są nanosy powodziowe, w szczególności jeśli pochodzą z terenów miejskich i przemysłowo-

wych. Zawartość zanieczyszczeń organicznych (np. WWA) w takim nanosie jest wysoka i może powodować kontaminację gleb na areałach rolniczych, co spowoduje zanieczyszczenie roślin uprawnych (Kusza i Ciesielczuk 2008).

Oddziaływanie węglowodorów na środowisko wodno-glebowe

Gleby hydromorficzne, nawet niezanieczyszczone mogą zawierać podwyższone ilości WWA osiągające 200-249,6 mg/kg w warstwie 0-5cm (Atanassova i Brummer 2004). Narażenie na okresowe zalanie wodami powodziowymi np. na terasach zalewowych lub polderach także zwiększa ilość WWA w glebach gdzie notowano nawet ponad 24mg/kg sm dla sumy 19 związków tej grupy (Yang i wsp. 2008). Zawartość WWA w wierzchniej warstwie gleb jest w znacznym stopniu uzależniona od sposobu użytkowania terenu. Gleby miejskie narażone na oddziaływanie nie tylko zanieczyszczeń komunikacyjnych, ale również przemysłowych zawierają 5-10 razy więcej WWA od gleb użytkowanych rolniczo. Szczególnie dotyczy to związków 5 i 6-cio pierścieniowych (w tym benzo(a)pirenu), których działanie rakotwórcze i mutagenne jest szczególnie duże (Agarwal i wsp. 2009, Kluska 2004). Poziom Ah gleb (0-12cm) starorzecza Renu zawierał ponad 3,6mg sumy 13 WWA w kg sm, co jest wartością ogromną, nawet biorąc pod uwagę niewielką rozpuszczalność tych związków i ograniczone możliwości pobierania ich przez rośliny (Gocht i wsp. 2001).

Zanieczyszczanie gleby węglowodorami ropopochodnymi, powoduje degradację szaty roślinnej, aż do jej całkowitego zaniku (Ciesielczuk i wsp. 2006). Zanieczyszczenia substancjami ropopochodnymi hamują wymianę gazową w glebie i wodzie, ograniczają dostęp światła, zaburzają chemosyntezę, zanieczyszczają wody gruntowe, zbiorniki wód powierzchniowych, działają również toksycznie, mutagennie oraz kancerogennie na wszystkie organizmy żywe, co prowadzi do spadku bioróżnorodności (Dornberger i wsp. 2016, Tsodikov i wsp. 2016). W szczególności toksycznie oddziałuje olej silnikowy, który w znacznie niższych stężeniach niż inne produkty naftowe powoduje zahamowanie wzrostu oraz śmierć dżdżownic. Dodatkowo wpływa na aktywność dehydrogenazy i ureazy glebowej – w zależności od stężenia i składu samego produktu ropopochodnego może je inhibować

lub stymulować (Ramadass i wsp. 2015). Ropa naftowa również negatywnie oddziałuje na właściwości gleby, m.in. zaburza równowagę jonową gleby, ogranicza jej zdolności sorpcyjne, niszczy życie biologiczne środowiska glebowego oraz strukturę gleby (Piekutin i wsp. 2015).

Osobną grupą zanieczyszczeń są pestycydy – a więc związki celowo stosowane w uprawach. Ich rozpad pod wpływem światła UV, mikroorganizmów lub metabolizmu komórkowego roślin uprawnych jest podstawą bezpiecznego wykorzystywania plonów. Zasadniczo agrochemikalia powinny mieć specyficzne działanie, a ich biodegradacja powinna być szybka, przy czym metabolity nie powinny być toksyczne. W eksperymencie polowym badano pobieranie chloropiryfosu przez ziemniaki. Oprysk wykonano trzykrotnie, a zanotowane różnice stężeń zanotowanych pomiędzy glebą i rośliną (Ryc.2) wskazały na niewielki stopień pobierania tego pestycydu. Opryski były wykonywane bezpośrednio na rośliny, a jednak migracja z części nadziemnej do bulw była niewielka. Prawdopodobnie barierą była tu kutikula znajdująca się na powierzchni liści i łodyg. Jest to wytwarzana przez komórki epidermalne skórki roślin warstwa o grubości 0,1-10um. Zawiera ona głównie tłuszczowce (w tym woski), jednak przepuszczalność tej warstwy dla związków organicznych nie zależy od jej grubości ale od typów związków z których jest zbudowana (Wang i Liu 2007).

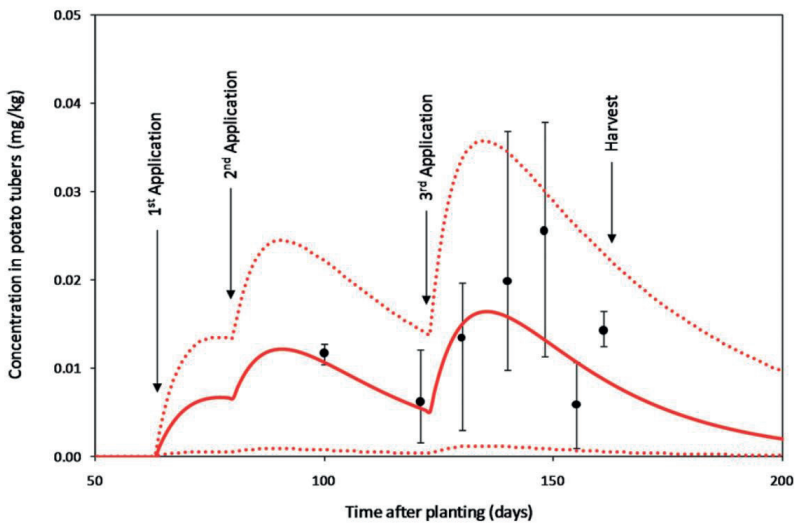
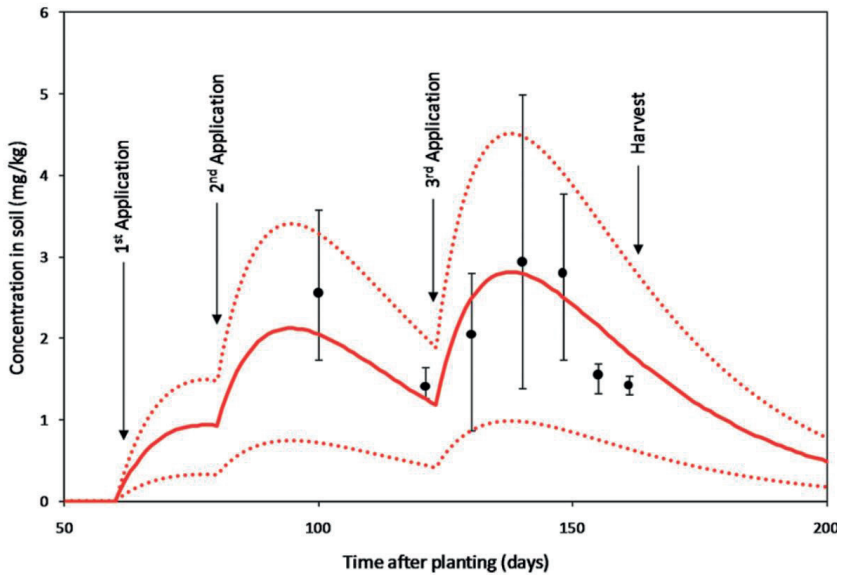
Przemieszczanie się pestycydów w obrębie rośliny następuje nie tylko poprzez wymianę bezpośrednią za pomocą plazmodesm, ale także wraz z wodą i metabolitami za pomocą wiązek przewodzących ksylemu i floemu, a zatem w obie strony: korzeń – część nadziemna oraz część nadziemna – korzeń (Hwang i wsp. 2017). Zawartość pestycydów oraz ich metabolitów w płytko zalegających wodach podziemnych jest wynikiem nie tylko wymywania tych związków z gleby, ale równocześnie stanowią zagrożenie dla jakości plonu ponieważ woda siłą wzniosu kapilarnego przemieszcza się do strefy korzeniowej, a także w przypadku wykorzystania tych wód do nawodnień rolniczych, pestycydy te dostaną się bezpośrednio na rośliny uprawne (Głowacki i Ciesielczuk 2014).

Biorąc pod uwagę uproszczony układ gdzie zmieniana jest tylko dawka pestycydu chloropiryfos, możemy zaobserwować znaczny rozrzut danych jeśli chodzi o zawartość tego związku w liściach (leaf) i korzeniach (root)

sałaty. W przypadku stężenia większego (Ryc.3.), w momencie zbioru ponad 80% zastosowanego pestycydu znajdowało się w liściach (a więc części konsumpcyjnej), w odróżnieniu od dawki dwukrotnie niższej gdzie w tym samym okresie zawartość nie przekraczała 60%. Należy jednak zwrócić uwagę, iż bezwzględne stężenia pestycydu były znacznie wyższe w korzeniach sałaty przy dawce niższej, w porównaniu do dawki wyższej (Tab.5). Nie zanotowano różnic pomiędzy zawartością tego związku w liściach obu serii eksperymentalnych (Hwang i wsp. 2017).

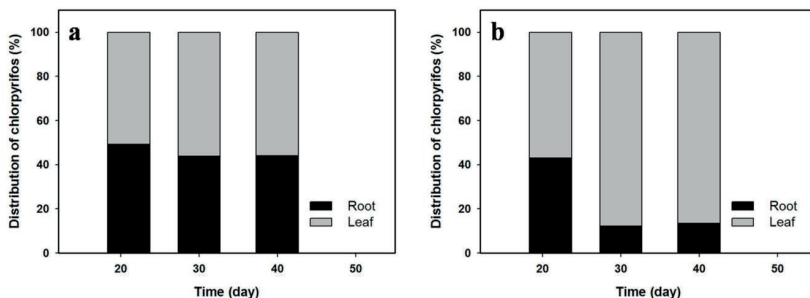
Polibromowane etery difenylowe (PBDE) są bardzo powszechnie stosowanymi środkami podwyższającymi temperaturę zapłonu układów elektronicznych. Ponadto były one szeroko stosowane w produkcji wykonanych z tworzyw sztucznych części samochodowych. Ich znaczne ilości spotykane w środowisku, wysoka trwałość oraz toksyczność (m.in. zaburzenia gospodarki hormonalnej ludzi) spowodowała zainteresowanie możliwością pobierania tych związków przez rośliny. Hydrofobowy i lipofilny charakter tych związków powoduje, iż w odróżnieniu od innych główną drogą pobierania ich przez rośliny jest droga atmosferyczna. W przypadku stężeń tych związków spotykanych w glebach, zaledwie 0,3-0,5% jest dostępna dla roślin. Zatem to pyły występujące w powietrzu atmosferycznym zawierające PBDE są głównym źródłem tych związków dla roślin.

W celu zwiększenia stopnia penetracji związków organicznych - w szczególności pestycydów o znacznych masach cząsteczkowych, szerokie zastosowanie znajdują wszelkiego rodzaju substancje nie tylko zwiększające przyczepność – np. surfaktanty (głównie niejonowe) lub roztwory cukrów, ale także oleje organiczne. W przypadku herbicydów, środkami zwiększającymi ich pobranie – a tym samym efektywność działania – są sole amonowe np. siarczan amonu (Wang i Liu 2007). Szczególną rolę w sorbowaniu agrochemikaliów ma biowęgiel stosowany dogłębowo. W eksperymencie polowym przeprowadzonym z wykorzystaniem biowęgla (wytworzonego z drewna) w stężeniach 0,1-1%, wykazano, iż istotnie obniżyła stężenia karbofuranu i chloropiryfosu w tkankach cebuli, w porównaniu do tej samej uprawy prowadzonej bez biowęgla. Potwierdza to zasadność stosowania tego materiału w rolnictwie (Yu i wsp. 2009).



Ryc.2. Stężenia chlorpiryfosu w uprawie ziemniaka (gleba i bulwy na głębokości 12cm) po trzykrotnej aplikacji (Juraskie i wsp. 2011)

Ryc.3. Rozkład stężeń chloropirifosu w liściach (leaf) i korzeniach (root) sałaty w uprawie eksperymentalnej, w zależności od zastosowanej dawki pestycydu 10 (po lewej) i 20mg/kg (po prawej) w okresie 40 dni (Hwang i wsp. 2017).



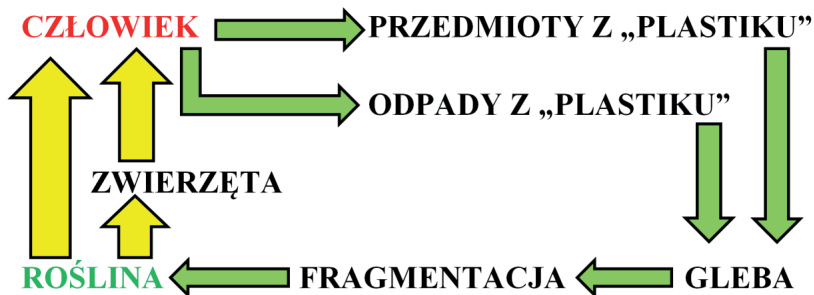
Tab.5. Stężenie chloropirifosu w (leaf) i korzeniach (root) sałaty w uprawie eksperymentalnej, w zależności od zastosowanej dawki pestycydu 10 i 20 mg/kg

Treated level (mg kg ⁻¹)	Time (day)	Leaf	Root
10	21	0.5 ± 0.05	7.5 ± 0.66
	30	0.4 ± 0.03	5.6 ± 0.38
	40	0.1 ± 0.00	1.8 ± 0.12
20	21	0.8 ± 0.05	2.1 ± 0.14
	30	0.3 ± 0.02	3.6 ± 0.05
	40	0.1 ± 0.00	0.4 ± 0.00

Pobieranie mikrocząstek tworzyw sztucznych

W ostatnich latach coraz większy nacisk kładziony jest na oddziaływanie mikroplastiku na środowisko – w tym na rośliny uprawne. Ilości cząstek mikroplastików w kg gleby są znaczne i mogą osiągać wartości kilkudziesięciu tysięcy w postaci włókien, granul lub płatków (He i wsp. 2021). Głównym źródłem tych cząstek są odpady w tworzyw sztucznych, ale także przedmioty pozostające w użyciu (np. odzież, obudowy sprzętów), ale ulegające powolnej degradacji - np. pod wpływem tarcia czy promieni UV. W glebie (Ryc.4.) ulegające fragmentacji w efekcie procesów starzenia pod wpływem codziennego użytkowania (tarcie), uderzeń mineralnych mikrocząstek piasku/gleby promieniowania UV oraz enzymów występujących w środkach piorących które osłabiają włókna i powodują ich przyspieszone kruszenie.

Ryc.4. Cykl krążenia nano- i mikro- cząstek tworzyw sztucznych czyli „mikroplastiku”

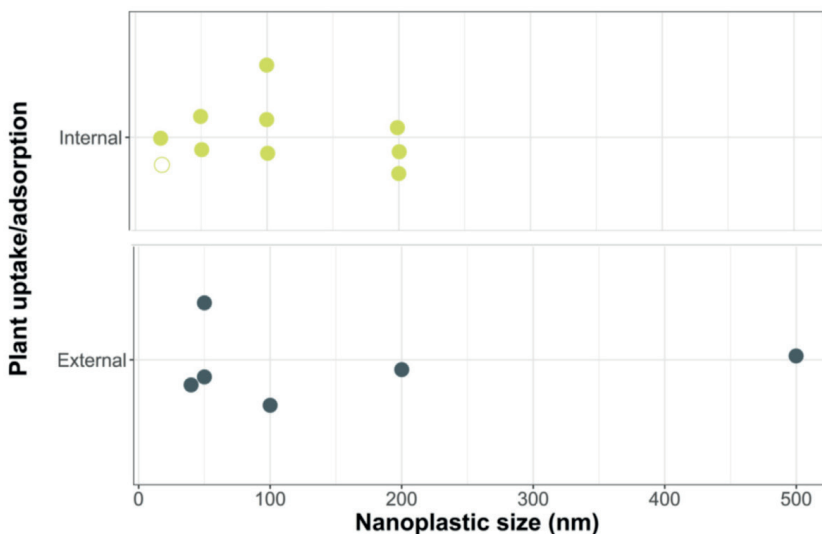


Pierwsze badania wykazywały gromadzenie się mikroplastików na powierzchni roślin i wiązano to z występowaniem lepkich substancji woskowych występujących w kutikuli roślinnej. Jednak bardziej szczegółowe doświadczenia wykazały na możliwość pobierania tych cząstek i gromadzenie ich w tkankach.

Zaawansowane badania wykonano dla możliwości pobierania cząstek polistyrenu wielkości 40 i 1000nm (0,04 i 1 μm) przez korzenie pszenicy w pierwszych 5 dniach wzrostu. W tych badaniach nie zanotowano pobierania analizowanych cząstek, a jedynie ich akumulację na powierzchni skórki korzeni (Taylor i wsp. 2021). Pobieranie tych cząstek stanowi zagrożenie dla organizmów (przede wszystkim człowieka) spożywających takie rośliny. Oddziaływanie tych cząstek na podstawowe parametry gleby (pH oraz biodostępny fosfor) jest udowodnione, jednak negatywne zmiany dotyczą bardzo dużych dawek mikroplastików rzędu 10-20g/kg sm gleby. Nieco niższe ilości (5-10g/kg sm gleby), mogą indukować wielokierunkowe zmiany w aktywności enzymów glebowych, jednak w warunkach uprawy nikt nie notował tak znacznych dawek mikrocząstek tworzyw sztucznych (Yang i wsp. 2021).

Na poniższym wykresie (Ryc.5) pokazano rozmiary cząstek które zanotowano wewnątrz tkanek roślin oraz zaadsorbowane na ich powierzchni. Pamiętać należy, iż grubość błony komórkowej jest niewielka i wynosi 7,5nm, z czego 3,5nm przypada na środkową warstwę zbudowaną z lipidów. Zatem transport dużych cząstek musi napotykać na ogromne trudności, jednak badania wykazują, że jest to możliwe.

Ryc.5. Frakcje granulometryczne nanoplastiku pobierane (internal) i zaadsorbowane (external) przez rośliny uprawne (Mateos-Cardenas i wsp. 2021)



Badania wykazują, iż występowanie mikroplastików inhibuje wzrost roślin. Ponadto zaobserwowano (w przypadku liści kapusty) wzrost zawartości cukrów rozpuszczalnych w wodzie, kosztem spadku zawartości chlorofilu, karotenoidów i skrobi (Yang i wsp., 2021). W przypadku pszenicy (*Triticum aestivum L.*) badano wpływ nanocząstek polistyrenu o rozmiarach około 90nm na kiełkowanie i wzrost korzeni i pędów siewek. Jakkolwiek nie zanotowano różnic w tempie kiełkowania nasion, to wzrastające stężenie nanocząstek w podłożu powodowało zaburzenia w pobieraniu cynku i miedzi. Podobne zjawisko dotyczyło pobierania żelaza i manganu, co jednak nie wypłynęło negatywnie na długość pędów roślin (Lian i wsp. 2020). Generalnie przyjmuje się możliwość pobierania nanocząstek o rozmiarach nie przekraczających 20-40nm (Mateos-Cardenas i wsp. 2021).

Przypuszcza się, iż cząstki tworzyw sztucznych frakcji nano- o raz mikro- mogą być wektorem przenoszącym zanieczyszczenia organiczne (w tym rakotwórcze trwale zanieczyszczenia organiczne np. WWA), co można nazwać efektem „konia trojańskiego” (Hu i wsp. 2021).

Podsumowanie

W dobie ciągłego wzrostu intensyfikacji rolnictwa oraz równoczesnej presji dotyczącej dbałości o jakość środowiska, należy kłaść szczególny nacisk na wiedzę w zakresie możliwej ochrony roślin uprawnych przed zanieczyszczeniem. Źródłami zanieczyszczeń są nie tylko procesy przemysłowe, ale także codzienna aktywność każdego człowieka oraz produkcja rolnicza jako taka.

Podstawowymi zanieczyszczeniami zagrażającymi wysokiej jakości plonów są metale ciężkie (oraz niektóre metale spoza tej grupy), znaczna ilość zanieczyszczeń organicznych oraz nowe zanieczyszczenie nazwane ogólnie mikroplastikiem. Metale ciężkie będące od wielu już lat na liście czynników których stężenia muszą być kontrolowane. Wiele z nich – np. kadm, rtęć czy ołów ma działanie rakotwórcze, mutagenne i teratogenne (działają niekorzystnie na rozrodczość). Mobilność tych pierwiastków w glebie jest bardzo zróżnicowana i zależy przede wszystkim od formy w jakiej występują (czyli minerału lub związku chemicznego), a co za tym idzie od rozpuszczalności w wodzie glebowej. Uogólniając procesy zachodzące w glebie, przy obniżonym pH (niższym od 6) ruchliwość tych pierwiastków wzrasta, a przy podwyższonym pH (wyższym od 7,5) – maleje. Na ruchliwość kationów metali wpływają także inne czynniki, takie jak zawartość materii organicznej oraz potencjału red-ox. Zwiększona mobilność metali oznacza ich obecność w roztworze glebowym, a co za tym idzie możliwość pobierania ich przez rośliny uprawne.

Drugim rodzajem zanieczyszczeń są związki organiczne. Są to z jednej strony związki stosowane celowo przez producentów rolnych w postaci agrochemikaliów, a z drugiej strony jest to znaczna ilość związków toksycznych (kancero-, muta i teratogennych), które są wynikiem działalności człowieka – w tym rozmaitych procesów przemysłowych, w tym wydobywczych, przetwórczych, a ponadto związków będących efektem codziennych aktywności każdego człowieka. Z drugiej strony są to obecnie wytwarzane i stosowane środki ochrony roślin, które czasem stosowane są w nadmiernych dawkach lub niezgodnie z instrukcją użytkowania. Zanieczyszczeniami będącymi efektem działalności przemysłowej są najczęściej związki ropopochodne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane-bifenyle (PCB), polichlorowanedibenzodioxyny (PCDD) i dibenzofurany (PCDF). Związki zawierające pierścienie benzenowe (WWA, PCDD i PCDF)

wykazują wysoką toksyczność chroniczną powodując nie tylko mutacje i procesy nowotworowe, ale także wywołując alergię i obniżenie odporności organizmu człowieka. Ponadto zagrożenie generują retardanty zapłonu, Są to duże grupy związków, których działanie nie jest do końca rozpoznane.

Trzecią i ostatnią grupą, są relatywnie nowe zanieczyszczenia pyłowe zwane nano- lub mikroplastikiem. Cząstki te o średnicach od około 0,5nm do około 100um (0,1mm) są niezwykle rozpowszechnione w środowisku. Ich źródłem są nie tylko procesy wytwarzania bądź przetwarzania tworzyw sztucznych, ale także przedmioty wykonane z polimerów syntetycznych które podlegając procesom starzenia, powoli się rozpadają emitując drobiny o bardzo zróżnicowanej granulometrii. Wbrew początkowym przypuszczeniom, cząstki te są pobierane przez rośliny i w ten sposób włączane do kolejnych ogniw łańcucha pokarmowego.

Literatura

Agarwal T., Khillare P.S., Shridhar V., Ray S. (2009). Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India. *Journal of Hazardous Materials* 163 1033–1039

Atanassova I., Brummer G. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe, *Geoderma* 120, 27-34

Brandli R.C., Bucheli T.D., Kupper D., Furrer R., Stadelmann F.X., Tarradellas J. (2005). Persistent organic pollutants in source-separated compost and its feedstock materials - a review for field study. *Journal of Environmental Quality* 34, 3 735-760

Cappuyns V., Swennen R. (2008). The application of pHstat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158 185–195

Ciesielczuk T., Kusza G., Nemś A. (2011). Nawożenie popiołami z termicznego przekształcania biomasy źródłem pierwiastków śladowych dla gleb. *Ochrona Środowiska i Zasobów naturalnych* 49, 219-227 2011

Ciesielczuk T., Kusza G., Poluszyńska J. (2006). Assessment of PAHs and the total content of organic matter in landfill leachate and groundwater. *Ecological Chemistry and Engineering*, 13, 11, 1225-1230

Ciesielczuk T., Kusza G. (2009). Zawartość metali ciężkich w kompostach z odpadów jako czynnik ograniczający ich wykorzystanie do celów nawozowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych IOŚ Nr 41*, 347-354

Ciesielczuk T., Kusza G., Poluszyńska J., Kochanowska K. Pollution of flooded arable soils with heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Water Air and Soil Pollution* DOI: 10.1007/s11270-014-2145-0

Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska Cz., Kochanowska K. The influence of biomass ash on the migration of heavy metals in the flooded soil profile - model experiment. *Archives of Environmental Protection* 40(4) 3-15 DOI: 10.2478/aep-2014-0034

Ciesielczuk T., Rosik-Dulewska Cz., Nabzdjak T. (2006). Występowanie węglowodorów alifatycznych oraz wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w wodach podziemnych na terenie magazynu paliw bazy lotniczej. *Ecological Chemistry and Engineering* 13, S4, 531-538

Dornberger L., Ainsworth C., Gosnell S., Coleman F. (2016). Developing a polycyclic aromatic hydrocarbon exposure dose-response model for fish health and growth. *Marine Pollution Bulletin* 109: 259-266.

Głowacki M., Ciesielczuk T. Assessment of PAHs and selected pesticides in shallow groundwater in the highest protected areas in the Opole region, Poland. *Journal of Ecological Engineering* 15(2):17-24 DOI: 10.12911/22998993.1094974

Gocht T., Moldenhauer K.M., Puttmann W. (2001). Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). *Applied Geochemistry* 16 1707-1721

He D., Zhang Y., Gao W. (2021). Micro(nano)plastic contaminations from soils to plants: human food risks. *Current Opinion in Food Science*, 42:116-121

Hwang J-I., Lee S-E., Kim J-E. (2017). Comparison of theoretical and experimental values for plant uptake of pesticide from soil. *PLoS ONE* 12(2): e0172254. doi:10.1371/journal.pone.0172254

Intawongse M., & Dean J.R. (2006) Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract, *Food Additives and Contaminants*, 23:1, 36-48, DOI: 10.1080/02652030500387554

Karczewska A., Bogda A., Wolszczak M., Gałka B., Szopka K., Kabała C. (2009). Miedź ołów i cynk w glebach przemysłowej części osiedla Różanka we Wrocławiu. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 41 516-522

Khan A., Khan S., Khan M.A., Qamar Z., Waqas M. (2015). The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environ Sci Pollut Res* (2015) 22:13772-13799 DOI 10.1007/s11356-015-4881-0

Kluska A. (2004). Dynamika sorpcji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych przez glebę w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu komunikacyjnego. *Archives of Environmental Protection* 30, 2 83-93 2004

Kusza G., Ciesielczuk T. (2008). Wybrane właściwości nanosów mineralnych powstałych w wyniku powodzi w 1997 roku na terenie Powiatu Krapkowickiego. *Rocznik Ochrony Środowiska* 2008 10 697-704

Kuziemska B., Kalembsa S. (2009). Influence of soil contamination with nickel and liming on lead and manganese contents in red clover biomass. *Archives of Environmental Protection* 35 1 95-105

Laskowski S., Trawczyńska A., Tołoczko W. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in arable soils In proximity of communication tracts near Lodz City. *Ecological Chemistry and Engineering* 12, 7 709-715

Li N., Kang Y., Pan W., Zeng L., Zhang Q., Luo J. (2015). Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Science of the Total Environment* 521-522 144-151

Lian J., Wu J., Xiong H., Zeb A., Yang T., Su X., Su L., Liu W. (2020). Impact of polystyrene nanoplastics (PSNPs) on seed germination and seedling growth of wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of Hazardous Materials* 385, 121620

Markiewicz-Patkowska J., Hursthouse A., Przybyła-Kij H. (2005). The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behavior of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed brownfield depo sit. *Environment International* 31 513– 521

Mateos-Cardenas A., van Pelt Frank N.A.M., O'Halloran J., Jansen M.A.K. (2021). Adsorption, uptake and toxicity of micro- and nanoplastics: Effects on terrestrial plants and aquatic macrophytes. *Environmental Pollution* 284 117183

Oleszczuk P. (2006). Persistence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sewage sludge amended soil. *Chemosphere* 65, 1616-1626

Oleszczuk P., Baran S., Baranowska E., Pranagal J. (2007). Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w glebie długotrwale zalanej wodą – badania modelowe. *Ecological Chemistry and Engineering* 14, S1 109-116

Rakowska J., Radwan K., Ślosorz Z., Pietraszek E., Łudzik M., Suchorab P. (2012). Usuwanie substancji ropopochodnych z dróg i gruntów. Monografia CNBOP-PIB (red. J. Rakowska), ss.140. Józefów

Ramadass K., Megharaj M., Venkateswarlu K., Naidu R. (2015). Ecological implications of motor oil pollution: Earthworm survival and soil health. *Soil Biology & Biochemistry* 85: 72–81

de Roo A., Schmuck G., Perdigo V., Thielen J. (2003). The influence of historic land use changes and future planned land use scenarios on floods in the Oder catchment. *Physics and Chemistry of the Earth* 28 1291–1300

Rosik-Dulewska Cz., Karwaczyńska U., Ciesielczuk T. (2008). The impact of municipal landfill on the concentration of heavy metals in genetic soil horizons. (In) *Management of Pollutant Emission from Landfills and Sludge*; Pawłowski, Dudzińska & Pawłowski (eds) Taylor&Francis Group London, 117-124.

Taylor S.E., Pearce C.I., Sanguinet K.A., Hu D., Chrisler W.B., Kim Y-M., Wang Z., Flury M. (2021). Polystyrene Nano- and Microplastic Accumulation at Arabidopsis and Wheat Root Cap Cells, but No Evidence for Uptake into Roots. *Environmental Science: Nano*

Thakur S., Singh L., Ab Wahid Z., Siddiqui M.F., Atnaw S.M., Md Din M.F. (2016). Plant-driven removal of heavy metals from soil: uptake, translocation, tolerance mechanism, challenges, and future perspectives. *Environ Monit Assess* 188:206 DOI 10.1007/s10661-016-5211-9

Tsodikov M. V., Konstantinov G. I., Chistyakov A. V., Arapova O. V., Perederii M. A. (2016). Utilization of petroleum residues under microwave irradiation. *Chemical Engineering Journal* 292: 315–320.

Wang C.J., Liu Z.Q. (2007). Foliar uptake of pesticides—Present status and future challenge. *Pesticide Biochemistry and Physiology* 87, 1–8

Wang C.X., Mo Z., Wang H., Wang Z.J., Cao Z.H. (2003). The transportation, time-dependent distribution of heavy metals in paddy crops. *Chemosphere* 50 (2003) 717–723

Yang Y., Ligouis B., Pies C., Grathwohl P., Hofmann T. (2008). Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil. *Environmental Pollution* 151 121-129

Yang M., Huang D-Y., Tian Y-B., Zhu Q-H., Zhang Q., Zhu H-H., Xu Ch. (2021). Influences of different source microplastics with different particle sizes and application rates on soil properties and growth of Chinese cabbage (*Brassica chinensis* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 222 112480

Yao F.X., Macias F., Virgel S., Blanco F., Jiang X., Arbertain M.C. (2009). Chemical changes in heavy metals in the leachates from Technosols. *Chemosphere* 77 29–35

Xiang-Yang Yu X-Y., Ying G-G., Kookana R-S. (2009). Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere* 76, 665–671