Dorota Kmak-Kapusta

PRACA DOKTORSKA

pt. MIGRACJA MIEDZI W ŚRODOWISKU PRZYRODNICZYM W ZASIĘGU ODDZIAŁYWANIA IMISJI PYŁÓW ZAKŁADU PRZETWÓRSTWA RUD OŁOWIOWO-CYNKOWYCH MIASTECZKO ŚLĄSKIE

promotor: Prof.dr hab. J. Kwapuliński
Politechnika Śląska

Gliwice 2011 r.

SPIS TREŚCI

SPIS SKRÓTÓW 10
I CZĘŚĆ LITERATUROWA 11
Wstęp 11
1 Występowanie miedzi w środowisku przyrodniczym 13
1.1 Gleba jako element biosfery 13
1.1.1 Naturalne występowanie miedzi w glebie 15
1.1.2 Zawartość miedzi pochodzenia antropogenicznego 17
1.1.3 Odczyn gleby 23
1.1.4 Formy oraz przemiany związków miedzi w glebie 24
1.2 Roślinność 25
1.2.1 Pobieranie metali ciężkich przez korzenie 25
1.2.2 Pobieranie metali ciężkich przez liście 27
1.3 Powietrze 28
1.4 Woda 29
2 Fizjologiczna rola miedzi i jej potencjalna toksyczność 30
2.1 Toksyczne działanie miedzi na rośliny 32
2.2 Toksyczne działanie metali na człowieka na przykładzie miedzi 33
3 Migracja miedzi w środowisku przyrodniczym – mechanizmy – rośliny 35
3.1 Kompleksowanie jonów w obrębie cytoplazmy 36
3.2 Wewnątrzkomórkowa kompartmentacja jonów metali 38
3.3 Daleki i bliski transport jonów w roślinie 39
4 Interakcje miedzi z innymi pierwiastkami w roślinach 41
5 Synteza właściwości wybranych gatunków roślin 43
5.1 BABKA LANCETOWATA - Plantago lanceolata L. 43
5.2 BLEKOT POLNY - Aethusa cynapium subsp.agrestis 43
5.3 BYLICA PIOŁUN -Artemisia absinthium L. 43
5.4 BYLICA POSPOLITA -Artemisia vulgaris L. 44
5.5 CHRZAN POSPOLITY – Armora cia rusticana 44
5.6 DZIEWANNA FIOLETOWA - Verbascum phoeniceum L. 44
5.7 DZIEWANNA WIELKOKWIATOWA - Yerbascum demiflorum 45
5.8 DZIURAWIEC ZWYCZAJNY - Hypericum perforatum L. 45
5.9 GLISTNIK JASKÓŁCZE ZIELE - Chelidonium majus L. 45
5.10 JASKIER POLNY -Ranunculus arvensis L. 46
5.11 KOMOSA BIAŁA - Chenopodium album L. 46
5.12 KONICZYNA BIAŁA - Trifolium repens L. 46
5.13 MARCHEW ZWYCZAJNA - Daucus carota L. 47
5.14 MNISZEK POSPOLITY - Taraxacum offlcinale 47
5.15 NERECZNICA SAMCZA - Dryopteris fllix-mas L. 47
5.16 NAWŁOĆ POSPOLITA - Solidago virgaurea L.S.S. 48
5.17 OSET NASTROSZONY - Carduus acanthoides L. 48
5.18 PODBIAŁ POSPOLITY - Tussilago farfara L. 48
5.19 POKRZYWA ZWYCZAJNA - Urtica dioica L. 49
5.20 PRZYTULIA WŁAŚCIWA - Galium verum L. 49
5.21 RUMIANEK BEZPROMIENIOWY - Chamomilla sauveolem 49
5.22 SŁONECZNIK BULWIASTY - Helianthus tuberosus L. 50
5.23 TASZNIK POSPOLITY - Capsella bursa-pastom L. 50

II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA ... 51
6 Cel i zakres pracy ... 51
7 Charakterystyka obszaru badań ... 53
8 Metodyka ... 54
8.1 Materiały ... 54
8.1.1 Gleba ... 54
8.1.2 Opad kierunkowy pyłu z czterech kierunków geograficznych (s, n, w, e) ... 54
8.1.3 Opad kierunkowy pyłu zgodny z „różą wiatrów” ... 55
8.1.4 Opad całkowity pyłu (kuweta) ... 56
8.1.5 Opad śniegu ... 56
8.1.6 Rośliny ... 56
8.2 Metody ... 58
8.2.1 Sekwencyjna ekstrakcja metali z gleby ... 58
8.2.2 Oznaczenie zawartości metali ciężkich ... 58
8.3 Charakterystyka statystyczna ... 60
9 Wyniki ... 62
9.1.1 Statystyczna zawartość miedzi w glebie ... 62
9.1.2 Chemiczne formy występowania miedzi w glebie ... 62
9.1.3 Występowanie miedzi w opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) oraz całkowitym (kuweta) ... 65
9.1.4 Charakterystyka statystyczna zawartości miedzi w śniegu ... 67
9.1.5 Występowanie miedzi w roślinach ... 68
9.2 Współwystępowanie miedzi z innymi metalami ... 71
9.2.1 Formy specjacyjne miedzi w glebie ... 74
9.2.2 Opad kierunkowy (pyłomierz stały i ruchomy) oraz całkowity (kuweta) ... 75
9.2.3 Śnieg - ujęcie obszarowe ... 77
9.2.4 Rośliny ... 79
9.3 Współczynniki ekotoksykologiczne i ich interpretacja ... 83
9.3.1 Współczynnik specyficznej kumulacji ... 85
9.3.2 Indeks geokumulacyjny ... 87
9.3.3 Współczynnik wzbogacenia ... 88
9.4 Interpretacja badanych współzależności metodą analizy czynników głównych ... 89
10 Dyskusja wyników ... 93
11 Wnioski ... 105
10. Streszczenie ... 107
12 Summary ... 109
13 Literatura ... 111

SPIS TABEL

Tab. 1 Zawartość pierwiastków śladowych w powierzchniowych poziomach różnych typów gleb świata [μg/g] [12]
Tab. 2 Zawartość Cd, Pb, Cu, Ni, Zn w powierzchniowej warstwie gleb użytków rolnych i stopień ich zanieczyszczenia [μg/g]
Tab. 3 Frakcjonowanie form miedzi z gleby (wg Mc Larena i Clawforda) [19]
Tab. 4 Interakcje między głównymi i śladowymi pierwiastkami w roślinach [12]
Tab. 5 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w glebie w latach 2002-2005 po stronie przeciwzawietrznej względem emitora punktowego Huta Miasteczko Śląskie [μg/g]
Tab. 6 Przeciętna zmiana zawartości Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w latach 2002-2003 [μg/g]
Tab. 7 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w latach 2002-2006 [μg/g]
Tab. 8 Charakterystyka statystyczna zmian zawartości Cu w glebie w okresie wegetatywnym po stronie przeciwzawietrznej względem emitora punktowego Huta Miasteczko Śląskie [μg/g]
Tab. 9 Charakterystyka statystyczna zmian zawartości Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w okresie wiosny i jesieni w latach 2002-2006 [μg/g]
Tab. 10 Charakterystyka statystyczna występowania poszczególnych chemicznych form Cu w glebie po stronie przeciwzawietrznej emitora punktowego Huta Miasteczko Śląskie w latach 2002-2005 [μg/g]
Tab. 11 Porównanie występowania wybranych chemicznych form Cu w glebie w latach 2002-2003 [μg/g]
Tab. 12 Przeciętna zawartość wybranych chemicznych form Cu w glebie [μg/g]
Tab. 13 Charakterystyka statystyczna występowania wybranych chemicznych form Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w latach 2003-2005 [μg/g]
Tab. 14 Imisja Cu w zależności od kierunku geograficznego (pyłomierz stały) oraz wypadkowa imisja Cu w (pyłomierz ruchomy), [μg/g]
Tab. 15 Charakterystyka statystyczna imisji kierunkowej Cu w formie nierozpuszczalnej w latach 2002-2006 (n=60), [μg/g]
Tab. 16 Charakterystyka statystyczna imisji kierunkowej Cu w formie rozpuszczalnej w latach 2002-2006 (n=60), [μg/g]
Tab. 17 Charakterystyka statystyczna imisji miesięcznej Cu w formie rozpuszczalnej w latach 2003-2005 (n=36), [μg/g] (pozostałość)
Tab. 18 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w ciągu roku w opadzie całkowitym – Rybna [μg/g]
Tab. 19 Charakterystyka statystyczna opadu całkowitego Cu w latach 2002-2006, [μg/g]
Tab. 20 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w opadzie całkowitym w okresie wiosny, lata, jesieni w formie rozpuszczalnej R i nierozpuszczalnej N (w latach 2002-2005), [μg/g]
Tab. 21 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w opadzie całkowitym w poszczególnych miejscowościach [μg/g]
Tab. 22 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w opadzie całkowitym w poszczególnych miejscowościach w okresie 2002-2005 [μg/g]
Tab. 23 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w formie rozpuszczalnej R i nierozpuszczalnej N w opadzie całkowitym w wybranych miejscowościach [μg/g]

Tab. 24 Występowanie Cu w śniegu w poszczególnych miejscowościach w latach 2002-2004 (n=70) [μg/g]
Tab. 25 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w wybranych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie [μg/g]
Tab. 26 Charakterystyka statystyczna Cu w poszczególnych częściach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 27 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w kwiatach poszczególnych roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 28 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w łodygach poszczególnych roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 29 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w liściach poszczególnych roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 30 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w korzeniach poszczególnych roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 31 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 32 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46) – **Boruszowice** [μg/g]
Tab. 33 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46) – **Zbrosławice** [μg/g]
Tab. 34 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46) – **Strzybnica** [μg/g]
Tab. 35 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46) – **Rybna** [μg/g]
Tab. 36 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w poszczególnych częściach rośliny **Bylica piołun** (*Artemisia absinthium L.*) w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 37 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w poszczególnych częściach rośliny **Pokrzywa** (*Urtica dioica L.*) w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 38 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w poszczególnych częściach rośliny **Nawłoć pospolita** (*Solidago virgaurea L.S.S.*) w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 39 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w poszczególnych częściach rośliny **Mniszek pospolity** (*Taraxacum offlcinale*) w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 40 Przeciętna zawartość Cu w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]
Tab. 41 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w glebie w latach 2002-2005: $r \geq 0{,}30$ i $p \leq 0{,}05$; $r \geq 0{,}50$ i $p \leq 0{,}02$ oraz $r \geq 0{,}70$ i $p \leq 0{,}005$
Tab. 42 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w glebie w ujęciu obszarowym w latach 2002-2005: $r \geq 0{,}30$ i $p \leq 0{,}05$; $r \geq 0{,}50$ i $p \leq 0{,}02$ oraz $r \geq 0{,}70$ i $p \leq 0{,}005$
Tab. 43 Zakres zmian współczynników korelacji Cu z innymi metalami w glebie w latach 2002-2005: $r \geq 0{,}30$ i $p \leq 0{,}05$; $r \geq 0{,}50$ i $p \leq 0{,}02$ oraz $r \geq 0{,}70$ i $p \leq 0{,}005$
Tab. 44 Współwystępowanie form specjacyjnych Cu z innymi formami pierwiastków w glebie w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie w okresie wegetatywnym (2003-2005): $r \geq 0{,}30$ i $p \leq 0{,}05$; $r \geq 0{,}50$ i $p \leq 0{,}02$ oraz $r \geq 0{,}70$ i $p \leq 0{,}005$

Tab. 45 Współwystępowanie form specjacyjnych Cu z innymi metalami w glebie w poszczególnych miejscowościach: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 46 Współwystępowanie poszczególnych form specjacyjnych Cu z innymi metalami w glebie w poszczególnych miejscowościach: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 47 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w opadzie kierunkowym (pyłomierz ruchomy) w ciągu roku: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 48 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w opadzie całkowitym w ciągu roku dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 49 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w imisji kierunkowej (pyłomierz stały) w poszczególnych miesiącach roku: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 50 Zmiana współwystępowania Cu w imisji z kierunków (pyłomierz stały) w latach 2002-2005: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 51 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w imisji z wybranych kierunków geograficznych (pyłomierz stały): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 52 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w śniegu w formie rozpuszczalnej R i nierozpuszczalnej N oraz w latach 2003-2004 w poszczególnych miejscowościach dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 53 Znaczenie gatunku rośliny dla sposobu współwystępowania Cu z innymi metalami: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 54 Zmiana współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin w latach 2002-2005: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 55 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Mniszka pospolitego** (*Taraxacum offlcinale*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 56 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Bylicy pospolita** (*Artemisia vulgaris L.)*: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 57 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Dziewanny wielkokwiatowej** (*Yerbascum demiflorum*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 58 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Pokrzywy zwyczajnej** (*Urtica dioica L.*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 59 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Nawłoci pospolitej** (*Solidago virgaurea L.S.S*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 60 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Bylicy piołun** (*Artemisia absinthium L.*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 61 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Marchwi zwyczajnej** (*Daucus carota L.*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 62 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Blekotu polnego** (*Aethusa cynapium subsp.agrestis*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Tab. 63 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Dziurawca zwyczajnego** (*Hypericum perforatum L.*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 64 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w roślinach w ujęciu obszarowym dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 65 Porównanie współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Tworóg**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 66 Zmiana współwystępowania korelacji Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin – **Tworóg**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 67 Porównanie współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Boruszowice**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 68 Zmiana współwystępowania korelacji Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin – **Boruszowice**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 69 Porównanie współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Strzybnica**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 70 Zmiana współwystępowania korelacji Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin – **Strzybnica**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 71 Porównanie współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Rybna**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 72 Zmiana współwystępowania korelacji Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin – **Rybna**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 73 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Zbrosławice**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005
Tab. 74 Współczynnik specyficznej kumulacji Cu w funkcji położenia wysokości położenia segmentu rośliny [µg/g]
Tab. 75 Zmiana współczynników specyficznej kumulacji Cu w wybranych gatunkach roślin w ujęciu obszarowym [µg/g]
Tab. 76 Zmiana indeksu geokumulacyjnego dla Cu w funkcji położenia wysokości położenia segmentu rośliny
Tab. 77 Indeks geokumulacyjny dla Cu w wybranych gatunkach roślin w ujęciu obszarowym
Tab. 78 Proces wzbogacenia łodygi Cu w funkcji położenia segmentu rośliny
Tab. 79 Przeciętne współczynniki wzbogacenia Cu w wybranych gatunkach roślin w ujęciu obszarowym
Tab. 80 Stężenia Cu w formach występowania w ujęciu obszarowym [µg/g]
Tab. 81 Wartości własne macierzy korelacji
Tab. 82 Współrzędne czynnikowe zmiennych (ładunki)
Tab. 83 Współrzędne czynnikowe obiektów (ładunki)

SPIS RYCIN

Ryc. 1 Procentowy udział poszczególnych faz w glebie
Ryc. 2 Schemat relacji zachodzących w glebie pomiędzy jej fazami i składnikami oraz roślinami [1] [88]
Ryc. 3 Schemat wpływu człowieka na naturalny obieg pierwiastków śladowych w środowisku przyrodniczym [1]
Ryc. 4 Wielkość emisji Cu i Pb z huty Głogów w latach 1990-2002 [30]
Ryc. 5 Wpływ odczynu gleby na rozpuszczalność związków pierwiastków śladowych [45]
Ryc. 6 Przekrój poprzeczny korzenia w strefie włośnikowej (schemat) [19]
Ryc. 7 Transportery metali obecne w komórce roślinnej [136]
Ryc. 8 Transport bliski w korzeniu w symplaście i apoplaście (schemat) [19]
Ryc. 9 Pyłomierz kierunkowy [109]
Ryc. 10 Pyłomierz ruchomy [109]
Ryc. 11 Schemat blokowy spektrofotometru [110]
Ryc. 12 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w glebie w latach 2002-2005, po stronie przeciwzawietrznej względem emitora punktowego Huta Miasteczko Śląskie, [µg/g]
Ryc. 13 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w latach 2002-2006, [µg/g]
Ryc. 14 Charakterystyka statystyczna zmian zawartości Cu w glebie [c] w poszczególnych miejscowościach w okresie wiosny i jesieni w latach 2002-2006, [µg/g]
Ryc. 15 Udział procentowy wybranych form Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]
Ryc. 16 Porównanie występowania wybranych chemicznych form Cu w glebie [c] w latach 2002-2003, [µg/g]
Ryc. 17 Porównanie występowania miedzi w glebie [c] w formie jonowymiennej, w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]
Ryc. 18 Porównanie występowania miedzi w glebie [c] w formie adsorbowanej, w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]
Ryc. 19 Porównanie występowania miedzi w formie połączeń organicznych w glebie, w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]
Ryc. 20 Porównanie występowania miedzi w glebie [c] w formie połączeń organicznych, w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]
Ryc. 21 Zawartości Cu w imisji w zależności od kierunku geograficznego (pyłomierz stały), [µg/g]
Ryc. 22 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w formie rozpuszczalnej, w imisji miesięcznej [c] w latach 2003-2005 (n=36), [µg/g]
Ryc. 23 Charakterystyka statystyczna Cu w formie rozpuszczalnej, w imisji miesięcznej [c] w latach 2003-2005 (n=36), [µg/g]
Ryc. 24 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w formie rozpuszczalnej w imisji miesięcznej [c] w latach 2003-2005 (n=36), [µg/g]
Ryc. 25 Zmiana przeciętnej zawartości Cu w imisji całkowitej [c] w ciągu roku – Rybna [µg/g]
Ryc. 26 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w całkowitej imisji w latach 2002-2006 (opad całkowity), [µg/g]
Ryc. 27 Porównanie przeciętnej zawartości Cu w opadzie całkowitym [c] w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]
Ryc. 28 Mapa stanowisk

Ryc. 29 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w wybranych gatunkach roślin [c] w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Ryc. 30 Zakres zmian statystycznych występowania Cu w poszczególnych częściach morfologicznych wybranych gatunków roślin [c] w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Ryc. 31 Porównanie przeciętnej zawartości Cu w różnych gatunkach roślin [c] w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie, [µg/g]

Ryc. 32 Statystyczne zmiany zawartości Cu w poszczególnych gatunkach roślin [c] w wybranych miejscowościach w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie, [µg/g]

Ryc. 33 Statystyczne zmiany występowania Cu w różnych częściach morfologicznych wybranych roślin [c] w ujęciu obszarowym – Bylica piołun (*Artemisia absinthium L.)* [µg/g]

Ryc. 34 Statystyczne zmiany występowania Cu w różnych częściach morfologicznych wybranych roślin [c] w ujęciu obszarowym – Pokrzywa (*Urtica dioica L.*), [µg/g]

Ryc. 35 Statystyczne zmiany występowania Cu w różnych częściach morfologicznych [c] wybranych roślin w ujęciu obszarowym – Nawłoć pospolita (*Solidago virgaurea L.S.S.*), [µg/g]

Ryc. 36 Statystyczne zmiany występowania Cu w różnych częściach morfologicznych [c] wybranych roślin w ujęciu obszarowym – Mniszek pospolity (Taraxacum offlcinale), [µg/g]

Ryc. 37 Zmiany przeciętnej zawartości Cu w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [c] w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Ryc. 38 Współwystępowanie Cu z ołowiem, kadmem i cynkiem w glebie [r] w latach 2002-2005 dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005 w latach 2002-2005

Ryc. 39 Współwystępowanie Cu z ołowiem, kadmem i cynkiem w glebie [r] w poszczególnych miejscowościach dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005 w ujęciu obszarowym

Ryc. 40 Zmiana współwystępowania Cu z innymi metalami w glebie w okresie wegetatywnym [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 41 Współwystępowanie poszczególnych form specjacyjnych Cu z innymi metalami w glebie w **Tworogu** [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 42 Współwystępowanie poszczególnych form specjacyjnych Cu z innymi metalami w glebie w **Boruszowicach** [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 43 Współwystępowanie Cu z Pb w opadzie kierunkowym (pyłomierz ruchomy) w ciągu roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 44 Współwystępowanie Cu z Zn opadzie kierunkowym (pyłomierz ruchomy) w ciągu roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 45 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w opadzie całkowitym [r] w latach 2002-2005 dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 46 Współwystępowanie Cu z Pb w opadzie całkowitym w ciągu roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 47 Współwystępowanie Cu z Zn w opadzie całkowitym [r] w ciągu roku dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 48 Współwystępowanie Cu z Pb w imisji kierunkowej (pyłomierz stały) w ciągu roku dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 49 Współwystępowanie Cu z Zn w imisji kierunkowej (pyłomierz stały) w ciągu roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 50 Współwystępowanie Cu z innymi metalami we frakcji nierozpuszczalnej N i rozpuszczalnej R w opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 51 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w śniegu w styczniu 2004 roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 52 Współwystępowanie miedzi z innymi metalami w roślinach w latach 2002-2005 [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 53 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w poszczególnych częściach morfologicznych roślin (łodyga – kwiat) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 54 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w poszczególnych częściach morfologicznych roślin (liść – korzeń) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 55 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Dziewanny fioletowej** (*Verbascum phoeniceum L*) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 56 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Nawłoci pospolitej** (*Solidago virgaurea L.S.S*) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 57 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Blekotu polnego** (*Aethusa cynapium subsp.agrestis*) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 58 Porównanie współwystępowania Cu z innymi metalami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi rośliny [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 59 Współwystępowanie Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [r] – **Tworóg** dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 60 współwystępowanie Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [r] – **Boruszowice** dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 61 Współwystępowanie Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [r] – **Strzybnica** dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 62 Współwystępowanie Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [r] – **Rybna** dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Ryc. 63 Wykres osypiska

Ryc. 64 Projekcja zmiennych na płaszczyzny zdefiniowane parami osi PCA 1-2

Ryc. 65 Projekcja zmiennych na płaszczyzny zdefiniowane parami osi PCA 1-3

Ryc. 66 Projekcja zmiennych na płaszczyzny zdefiniowane parami osi PCA 1-4

Ryc. 67 Projekcja obiektów na płaszczyzny zdefiniowane następującymi parami osi PCA 1-2

Ryc. 68 Projekcja obiektów na płaszczyzny zdefiniowane następującymi parami osi PCA 1-3

Ryc. 69 Projekcja obiektów na płaszczyzny zdefiniowane następującymi parami osi PCA 1-4

SPIS SKRÓTÓW

ABC (ATP – *binding casette*) - grupa transporterów metali – pompy wiążące metale, zlokalizowana w tonoplaście wakuoli,

AFS – apoplast, przestrzeń Donnana,

ASA (*Atomic Absorption Spectophotometry*) – absorpcyjna spektrofotometria atomowa,

ATP – adezynotrifosforan, związek wysokoenergetyczny,

ATPaza typu P - białko transbłonowe, uczestniczące w transporcie jonów, takich jak Na, K, Cu (np. Cu-ATP-aza), H^+ (np. H^+ - ATP-aza) i wykorzystyjące w tym celu ATP,

COPT1 – transporter dla miedzi, zlokalizowany w błonie cytoplazmatycznej,

CTR2p, CTR3p – transporter dla miedzi, prawdopodobnie funkcjonuje w endocytarnej formie transportu,

DNA – kwas dezoksyrybonukleinowy,

GS-X – inaczej transportery ABC lub pompy wykorzystujące koniugaty glutationu,

GOP – Górnośląski Okręg Przemysłowy,

HCM – Huta Cynku Miasteczko Śląskie,

$\mathbf{I_{geo}}$ – indeks geokumulacyjny,

IUNG – Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa,

NASH – (*nonalcoholic steatohepatitis)* niealkoholowe stłuszczeniowe zapalenie wątroby,

PAA1 – transporter typu ATP-azy dla kompleksów Cu, zlokalizowany w błonie retikulum endoplazmatycznego,

PCA – analiza czynników głównych,

RAN1 – transporter typu ATP-azy dla kompleksów Cu, zlokalizowany w błonie retikulum endoplazmatycznego,

W – współczynnik wzbogacenia.

I CZĘŚĆ LITERATUROWA

Wstęp

Obecnie przywiązuje się szczególną uwagę do 25 składników mineralnych, które są przedmiotem obiegu w łańcuchu troficznym: gleba-roślina-zwierzę-człowiek. W każdym z wymienionych ogniw układu pokarmowego może dochodzić zarówno do nadmiaru jak i niedoborów mineralnych. Biopierwiastki te, pomimo iż występują w ilościach śladowych (nie większych niż 0,01% masy tkanki) są niezbędne zarówno do budowy elementów strukturalnych rośliny, zwierzęcia oraz człowieka jak i przebiegu procesów fizjologicznych w nich zachodzących. Do grupy tej zaliczamy między innymi miedź [118].

Obszary rolnicze znajdujące się w zasięgu emisji pyłów metalonośnych wykazują podwyższoną kumulację metali ciężkich w glebach, charakterystyczną dla realizowanego procesu produkcyjnego.

W świetle powyższych uwag w części teoretycznej zostaną przedstawione następujące zagadnienia

- Występowanie miedzi w środowisku przyrodniczym,
- Migracja miedzi w środowisku przyrodniczym – mechanizmy – rośliny,
- Interakcje miedzi z innymi pierwiastkami,
- Fizjologiczna rola miedzi i jej potencjalna toksyczność,
- Synteza właściwości wybranych gatunków roślin.

Dużym zagrożeniem dla środowiska przyrodniczego powiatu Tarnowskie Góry jest emisja metali z emitora punktowego, jakim jest Huta Miasteczko Śląskie. Środowisko przyrodnicze pozostające w zasięgu jej oddziaływania poddawane jest permanentnej imisji pyłów, które zawierają między innymi miedź, jako pierwiastek bardzo charakterystyczny dla emisji zakładów przetwórstwa rud metali kolorowych.

Przy ocenie stopnia zagrożenia środowiska spowodowanego zwiększonym gromadzeniem metali ciężkich w glebie, obok charakterystyki geochemicznej przykorzennej warstwy gleby, należy również wziąć pod uwagę ich formy specjacyjne, bowiem dotychczas przedstawione wyniki całkowitej zawartości pierwiastków nie wystarczająco pozwalają ocenić ich migrację lub narażenie wybranych fragmentów łańcuchu troficznego. Zależności te determinować będą proces przedostawania się miedzi do tkanek korzenia, a następnie do poszczególnych fragmentów rośliny.

Dlatego także należy określić zasięg zróżnicowanego oddziaływania emisji (opad pyłu i śniegu) zgodnie z charakterystyczną „różą wiatrów", co posiada istotne znaczenie dla opisu procesu migracji tego pierwiastka do rośliny, poprzez nawożenie dolistne. Z tym związana jest konieczność dokonania analizy zawartości miedzi w roślinach i ich częściach morfologicznych roślin (kwiat, łodyga, liść, korzeń).

Ponieważ ostateczny poziom kumulacji zależy od tzw. biodostępności w fazie toksykologicznej, interakcji pierwiastków na etapie wchłaniania przez korzeń lub poprzez liście, nie bez znaczenia jest także transport jonów metali wraz z transpiracją wody. Faza biodostępności toksykologicznej polega na zamianach zawartości wybranych bezpośrednio lub pośrednio biodostępnych form danego pierwiastka pod wpływem zmiany np. odczynu gleby.

Określenia wymaga również współwystępowanie miedzi z innymi pierwiastkami, co ma znaczenie dla zjawiska konkurencji o receptor.

Ostatnim etapem ważnym dla zmian jakości środowiska przyrodniczego jest określenie stopnia zanieczyszczenia środowiska za pomocą współczynników ekotoksykologicznych.

Fragmentaryczne piśmiennictwo sugeruje, iż w tym zakresie należy przeanalizować zmiany występowania miedzi na wyżej wymienionym obszarze w układzie imisja-gleba-roślina.

1 Występowanie miedzi w środowisku przyrodniczym

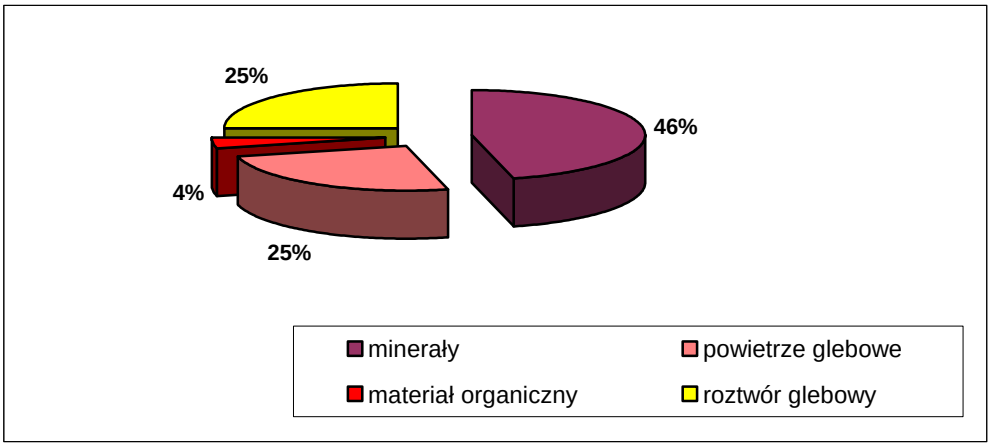
1.1 Gleba jako element biosfery

Na proces glebotwórczy, który przebiega w warstwie powierzchniowej, składa się całość przekształceń, zachodzących pod wpływem szeregu oddziaływań atmosfery, hydrosfery i biosfery oraz czynników mikrobiologicznych. Powstała gleba jest środowiskiem ożywionym, w którym dynamicznie przebiegają różne procesy rozkładu i syntezy związków mineralnych i organicznych oraz ich przemieszczanie się w profilu gleby [17].

Każdy rodzaj gleby charakteryzuje się właściwymi sobie cechami morfologicznymi, fizycznymi, biologicznymi i chemicznymi, na które wpływają takie czynniki jak: klimat, skład mineralny i chemiczny skały macierzystej, woda, organizmy żywe, a także działalność człowieka [18]. W rezultacie tych przemian kształtuje się profil glebowy, pozwalający zakwalifikowanie jej do określonego typu według umownego systemu FAO/UNESCO [7], na podstawie, którego w Polsce wyróżnia się około 13 typów gleb.

W strukturze gleby, wyróżniamy trzy fazy:

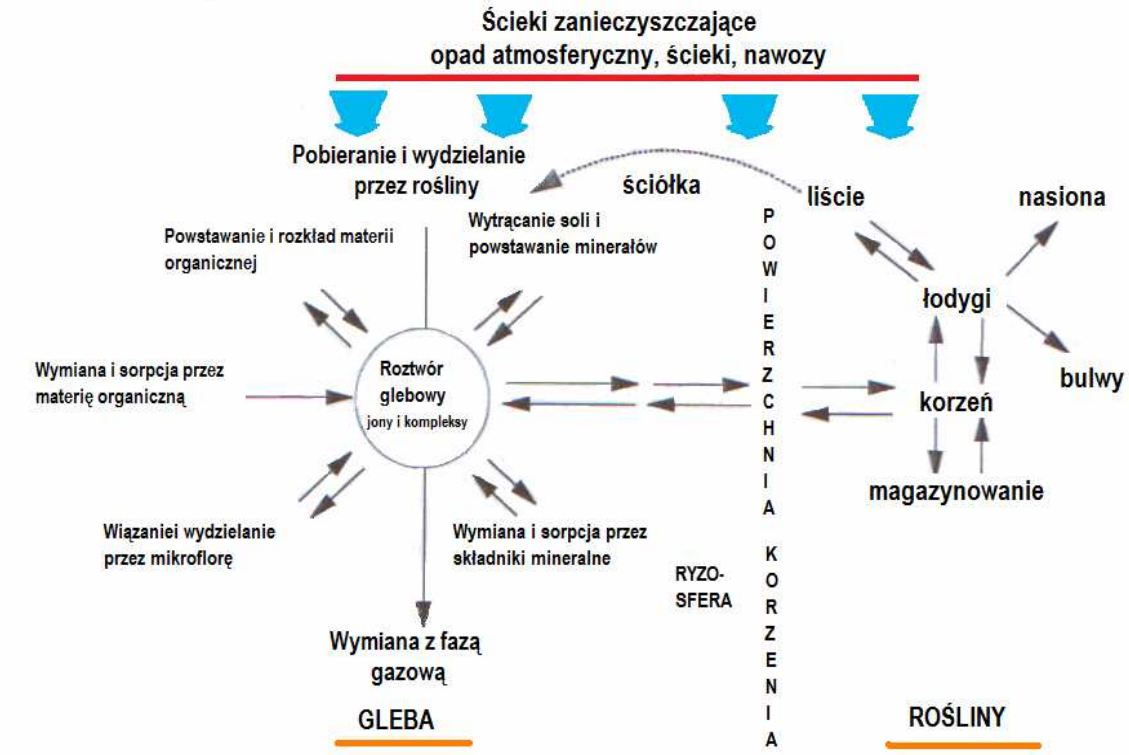
- stała – zajmuje około 50 % objętości gleb i zawiera minerały glebowe w ilości ok. 46 % oraz glebową materie organiczna w ilości ok. 4%,
- wolne przestrzenie fazy stałej – zajmowane równych częściach przez fazę gazową (powietrze glebowe) oraz fazę ciekłą (roztwór glebowy, w którym znajduje się pewna ilość rozpuszczonych soli mineralnych),
- faza aktywna fizjologicznie – składająca się z mikroflory i mikroflory glebowej oraz żywych korzeni roślin, które uczestniczą w procesie migracji pierwiastków [18, 19].



Ryc. 1 Procentowy udział poszczególnych faz w glebie

Pomiędzy poszczególnymi rodzajami faz gleby oraz na ich granicy zachodzi szereg złożonych procesów, które umożliwiają migrację pierwiastków chemicznych i mają bezpośredni wpływ na różnorodność ich rozmieszczenia w poszczególnych fazach. Wśród nich wymienić można: strącanie, rozpuszczalność, tworzenie związków kompleksowych, wiązanie z substancją organiczną, pobieranie przez żywe organizmy, procesy utleniania i redukcji, właściwości sorpcyjne [1, 19].

Na poniższym rysunku przedstawiono relacje zachodzące w glebie pomiędzy jej fazami i składnikami oraz roślinami.



Ryc. 2 Schemat relacji zachodzących w glebie pomiędzy jej fazami i składnikami oraz roślinami [1] [88]

Jedną z najważniejszych funkcji gleby jest działanie filtrujące i buforujące, chroniące ekosystemy przed nadmiernym przepływem pierwiastków śladowych do pozostałych elementów biosfery. Zakłócenie równowagi relacji zachodzących w glebie pomiędzy jej fazami i składnikami oraz roślinami mogą nieść za sobą niepożądane skutki chemoekologiczne, których przejawem może być przechodzenie związków pierwiastków śladowych do wód gruntowych lub pobieranie w nadmiernych ilościach przez rośliny [7].

1.1.1 Naturalne występowanie miedzi w glebie

Naturalna zawartość pierwiastków w skale macierzystej jest ich podstawowym źródłem w glebie, a uwarunkowana jest głównie pochodzeniem geologicznym gleby, jej składem granulometrycznym i zawartością próchnicy.

Proces wietrzenia skały macierzystej przyczynia się do powstawania składników mineralnych w postaci okruchów skał i minerałów o różnym stopniu uziarnienia. Procesy wietrzenia wpływają na powstawanie siarczków metali i tlenków (najłatwiej dostępne dla roślin) [20].

Większość polskich gleb powstała z utworów polodowcowych oraz skał osadowych, częściowo zubożonych pod względem zawartości pierwiastków śladowych w wyniku wcześniejszych procesów ługowania [8].

Drugim ważnym źródłem mikroelementów w glebie jest materia organiczna (składająca się z próchnicy oraz resztek tkanek roślin i zwierząt o różnym stopniu rozkładu), która absorbuje związki niejonowe i hydrofobowe oraz decyduje o powstaniu poziomu próchnicowego [20, 21]. Poziom próchniczy, charakteryzujący się dużą pojemnością sorpcyjną, gdzie obserwuje się największy obieg pierwiastków śladowych ma największe znaczenie dla roślin, decydując o warunkach ich sukcesji i dominacji [1].

Z kolei zawarte w próchnicy związki humusowe charakteryzujące się dużą zawartością grup funkcyjnych takich, jak grupy karboksylowe, hydroksylowe, aminowe i inne, w reakcjach z metalami mogą tworzyć ich sole oraz ich chelatowe związki kompleksowe. Utworzenie takich połączeń ogranicza przejście jonów metali ciężkich do systemu korzeniowego roślin, w związku z czym ich zawartość w dalszych ogniwach łańcucha troficznego jest znacznie mniejsza.

Zawartość metali ciężkich w różnych typach gleb świata pochodzących z terenów niezanieczyszczonych przedstawiono w poniższej tabeli (Tab. 1).

Wyniki te dają ogólny pogląd na naturalną obecność pierwiastków śladowych w tym elemencie biosfery [12].

Tab. 1 Zawartość pierwiastków śladowych w powierzchniowych poziomach różnych typów gleb świata [µg/g] [12]

Metal	gleby bielicowe		gleby brunatne		rędziny		czarnoziemy		gleby organiczne	
	min-max	śr.	min-max	śr.	min-max	śr.	min-max	śr.	min-max	śr.
Cd	0,01-2,7	0,37	0,08-1,61	0,45	0,38-0,84	0,62	0,18-0,71	0,44	0,19-2,2	0,78
Cr	1,4-530	47	4-1100	51	5-500	83	11-195	77	1-100	12
Cu	**1-70**	**13**	**4-100**	**23**	**6,8-70**	**23**	**6,5-140**	**24**	**1-113**	**16**
Hg	0,008-0,7	0,05	0,01-1,1	0,1	0,01-0,5	0,05	0,02-0,53	0,1	0,04-1,11	0,26
Mn	7-2000	270	45-9200	525	50-7750	445	100-3907	480	7-2200	465
Ni	1-110	13	3-110	26	2-450	34	6-61	25	0,2-119	12
Pb	2,3-70	22	1,5-70	28	10-50	26	8-70	23	1,5-176	44
Zn	3,5-220	45	9-362	60	10-570	100	20-770	65	5-250	50

Frakcja stała gleby odznacza się obecnością cząstek o różnym składzie granulometrycznym, który wpływa na obecność mikroelementów w glebie. Im więcej frakcji o średnicy cząstek < 0,02 mm, tym zawartość mikroelementów w glebie jest większa.

Szczególnie silne własności sorpcyjne wobec metali ciężkich wykazuje frakcja iłu koloidalnego, zmniejszając rozpuszczalność metali w roztworze glebowym i zatrzymując je w warstwie powierzchniowej gleby. Własność ta ma szczególne znaczenie w przypadku antropogenicznego zanieczyszczenia środowiska [22].

Do naturalnych źródeł pierwiastków śladowych zaliczyć można również pożary wielkich obszarów leśnych i trawiastych, aerozole soli morskich, także emisja pyłów z erupcji wulkanów. Ocenia się, że emisje wulkaniczne dostarczają do globalnego obiegu więcej niż 60% kadmu, 40-50% rtęci i niklu, 30-40% arsenu, chromu, miedzi w porównaniu do innych naturalnych źródeł [23].

Badania powierzchniowych warstw gleb pochodzących z obszarów wulkanicznych Stromboli i Vulcano, w południowych Włoszech wykazały podwyższoną zawartość pierwiastków śladowych w stosunku do ich stężeń obserwowanych na innych wyspach, przy czym naturalny poziom zawartości miedzi w glebie pochodzącej z Capo Grillo był 37-krotnie większy i wynosił 745 µg/g [24].

Miedź występuje w skorupie ziemskiej, głównie w zasadowych skałach magmowych i ilastych skałach osadowych, gdyż bardzo łatwo wiąże się minerałami ilastymi [2]. Występuje głównie w postaci dwuwartościowego jonu Cu^{+2}, związanego w postaci siarczków, siarczanów, węglanów. Uwolnione w procesie wietrzenia jony Cu^{+2} łączą się z substancją organiczną w poziomie kumulacyjnym gleby, co wywiera duży wpływ na przyswajalność

miedzi przez rośliny, jednak wg Rius`a [3] miedź wykazuje większe powinowactwo do tlenków żelaza niż do materii organicznej.

Naturalna zawartość tego pierwiastka zależy głównie od typu gleby i waha się w niezanieczyszczonych glebach świata od 6-80 μg/g i do 18,5 μg/g w glebach ciężkich natomiast w glebach Polski wynosi 7,2 μg/g w glebach lekkich [1, 4]. W skali całego kraju naturalne poziomy zawartości miedzi zawiera 97,5 % gleb, a zawartość miedzi w glebie nie podlega na ogół globalnym zmianom w nawiązaniu do jej zawartości w skałach macierzystych, jak to ma miejsce w przypadku pierwiastków, których zawartość w glebach wzrosła dziesięciokrotnie w porównaniu do skał macierzystych, co wyraźnie wskazuje na proces przekształcenia powierzchniowych poziomów gleb w wyniku antropopresji [5, 6].

1.1.2 Zawartość miedzi pochodzenia antropogenicznego

W przyrodzie istnieje naturalny obieg pierwiastków śladowych, który zazwyczaj charakteryzuje się zrównoważonym bilansem między ilością uwalnianych pierwiastków w wyniku procesów hipergenicznych, a ich wiązaniem w utworach geologicznych. Wszystkie pierwiastki chemiczne uwalniane podlegają różnym formom migracji i stopniowemu włączaniu w obieg przyrodniczy [5].

W wyniku tego do gleby przedostają się niekontrolowane ilości jonów metali, które na obszarze danego regionu mogą przyczynić się do znacznego wzrostu zawartości pierwiastków w stosunku do ich tła naturalnego. Zjawisko takie obserwuje się głównie wokół zakładów przemysłu metalurgicznego, hut, kopalń, elektrowni, które są głównym źródłem emisji zanieczyszczeń [27].

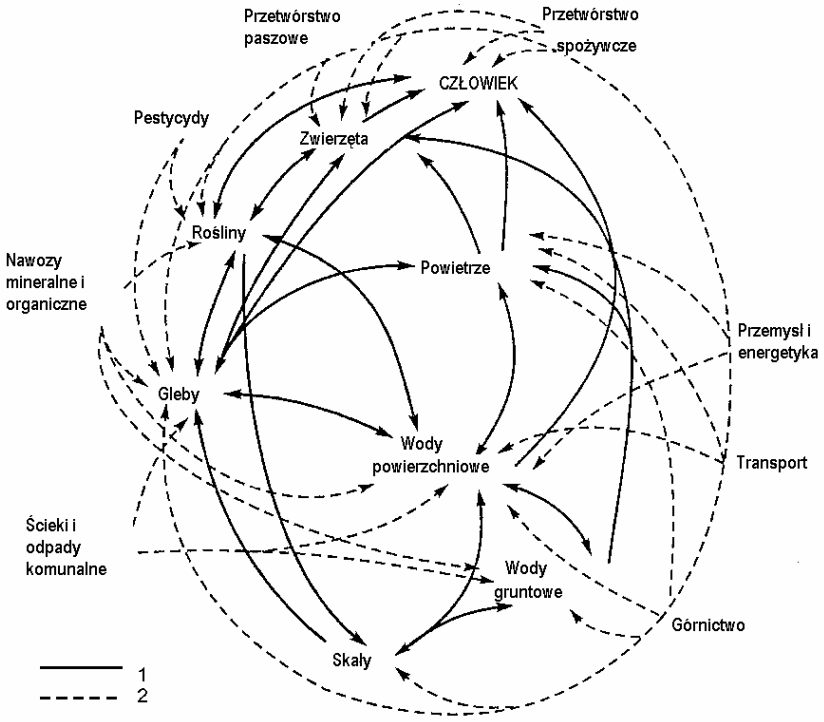
O ruchliwości poszczególnych metali ciężkich w glebach decydują następujące czynniki:

– pochodzenie metali i ich postać chemiczną,

– ich właściwości fizykochemiczne,

– właściwości samych gleb.

Poniżej przedstawiono schemat wpływu działalności gospodarczej człowieka na naturalny obieg pierwiastków śladowych w środowisku przyrodniczym [1].



1 – obieg naturalny, 2- wpływ antropogeniczny

Ryc. 3 Schemat wpływu człowieka na naturalny obieg pierwiastków śladowych w środowisku przyrodniczym [1]

Ze względu na różne formy chemiczne, w jakich metale wprowadzane są do środowiska ze źródeł antropogenicznych, charakteryzują się one znacznie większą rozpuszczalnością niż metale pochodzenia litogenicznego. Emitowane z hut metali nieżelaznych metale ciężkie występują zazwyczaj w formie tlenkowej i siarczanowej, a ich forma chemiczna zależna jest od realizowanego procesu technologicznego i źródła pochodzenia [29, 34].

W Polsce od wielu lat prowadzi się badania zmierzające do określenia stopnia zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi i ustala tzw. tło geochemiczne, które pomaga określić zanieczyszczenia pochodzenia antropogenicznego. Na podstawie tych badań można wyróżnić 6 granicznych poziomów zawartości metali w glebie:

- poziom 0 – naturalna zawartość,
- poziom I – zawartość podwyższona,
- poziom II – słabo zanieczyszczona,
- poziom III – średnio zanieczyszczona,
- poziom IV – silnie zanieczyszczona,
- poziom V – bardzo silnie zanieczyszczona.

W poniższej tabeli przedstawiono zawartość Cd, Pb, Cu, Ni, Zn w powierzchniowej warstwie gleb użytków rolnych i stopień ich zanieczyszczenia na terenie Polski i byłego województwa katowickiego.

Tab. 2 Zawartość Cd, Pb, Cu, Ni, Zn w powierzchniowej warstwie gleb użytków rolnych i stopień ich zanieczyszczenia [µg/g]

Pierwiastek	Obszar	Średnia geom.	Zakres	Udział powierzchni użytków rolnych w stopniach zanieczyszczenia [%]							
				0^0	I^0	II^0	III^0	IV^0	V^0	$0\text{-}I^0$	$II\text{-}V^0$
Cd	Katowice	1,06	0,10-49,73	41,3	29,1	12,6	8,6	5,5	2,9	70,4	29,6
	Polska	0,22	0,01-49,73	88,2	10,0	1,2	0,3	0,2	0,1	98,2	1,8
Cu	**Katowice**	**11,2**	**1,0-66,5**	**96,0**	**3,8**	**0,2**	**0**	**0**	**0**	**99,8**	**0,2**
	Polska	**6,6**	**0,2-293,3**	**97,5**	**2,2**	**0,2**	**0**	**0,1**	**0**	**99,7**	**0,3**
Ni	Katowice	13,3	0,5-80,5	87,0	12,6	0,4	0	0	0	99,6	0,4
	Polska	6,4	0,1-328,3	94,7	4,9	0,4	0	0	0	99,6	0,4
Pb	Katowice	50,9	10,0-1722,7	61,6	21,6	8,4	8,2	0,2	0	83,2	16,8
	Polska	13,8	0,1-1722,7	97,2	2,3	0,3	0,2	0	0	99,5	0,5
Zn	Katowice	116,2	5,0-2837,5	41,3	32,7	18,5	6,8	0,7	0	74,0	26,0
	Polska	32,7	0,5-2837,5	88,0	10,6	1,2	0,2	0	0	98,6	1,4

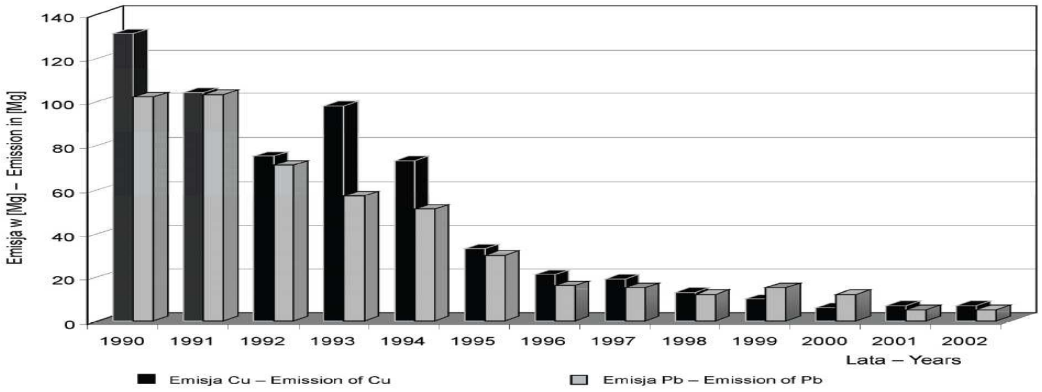
Ponad 80% wszystkich gleb kraju użytkowanych rolniczo cechuje się naturalną zawartością metali ciężkich, natomiast średnia zawartość Cd, Cu, Ni, Pb i Zn jest większa w 26,7% gleb użytkowych byłego woj. katowickiego w porównaniu do pozostałych regionów kraju. Wyłączając lokalną kumulację metali w glebach, szczególnie w rejonie Górnego Śląska stan polskich gleb jest zadawalający a ekosystemy glebowe nie zatraciły jeszcze funkcji samoregulujących [44].

Miedź należy do pierwiastków szeroko wykorzystywanych w przemyśle elektronicznym oraz przy produkcji stopów, środków owado – i grzybobójczych [25].

Największym źródłem zanieczyszczenia środowiska tym metalem jest przemysł górniczo-hutniczy. Rocznie wydobywa się ok. 11,3 x 10^6 ton miedzi, a zawartość miedzi w glebach w pobliżu hut przekracza kila tysięcy µg/g, czego przykładem jest miedziowo-niklowy kombinat hutniczy w Kola w Rosji, gdzie w odległości 4 km od emitora stwierdzono ponad 4 600 µgCu/g [26]. Przykładowo miedź i nikiel to główne metale powodujące zanieczyszczenie gleb w obrębie największego ośrodka metalurgicznego w Sudbury w Kanadzie były obecne w następujących stężeniach: Cu od 11 do 1 890 µg/g, Ni od 5 do 2 149 µg/g przekraczając wielokrotnie dopuszczalne zawartości [28].

Jeszcze kilkanaście lat temu tereny rolnicze objęte oddziaływaniem Huty Miedzi Głogów uznawane były za rejon klęski ekologicznej. Intensywne wapnowanie gleb (ok. 200

tys. ton) przyczyniło się do wzrostu pH w warstwie ornej większości pól uprawnych. Dzięki temu znacznie ograniczony został pobór metali ciężkich z kompleksu sorpcyjnego gleb przez system korzeniowy roślin [30, 33].



Ryc. 4 Wielkość emisji Cu i Pb z huty Głogów w latach 1990-2002 [30]

Monitoring gleb i roślin objętych wpływem emisji Huty Miedzi w Głogowie, prowadzone przez Instytut Ochrony Roślin w Poznaniu w latach 2000–2006 wykazał, iż znaczna ilość prób roślin pobranych z tego rejonu zawiera ilości Cu, Pb, Zn, Cd i As znajdujące się w granicach dopuszczalnych norm, mimo stwierdzonego wcześniej podwyższonego poziomu tych pierwiastków (zwłaszcza Cu) w glebach, na których uprawiano badane rośliny [31, 32].

Huta Miasteczko Śląskie jest spółką Skarbu Państwa powstałą w 2004 roku, z wcześniej istniejącego zakładu powstałego w 1967 r. Produkuje ok. 80 tys. ton cynku na rok i wytwarza ok. 40 proc. krajowej produkcji cynku oraz ok. 50 proc. krajowej produkcji ołowiu i stopów. W hucie otrzymuje się też kadm, kwas siarkowy i niewielkie ilości srebra.

Proces przerobu prowadzony jest metodą pieca szybowego umożliwiającą uzyskanie cynku i ołowiu w jednym ciągu technologicznym. W skład ciągu technologicznego wchodzą: Wydział Spiekalni i Kwasu Siarkowego, Wydział Pieca Szybowego i Wydział Rafinerii Ołowiu [146].

Huta Cynku Miasteczko Śląskie była w latach siedemdziesiątych i osiemdziesiątych XX w. jednym z poważniejszych źródeł emisji zanieczyszczeń do atmosfery w północnej części dawnego województwa katowickiego.

Wynikiem tego faktu było wpisanie huty na listę 80 – ciu najbardziej uciążliwych dla środowiska zakładów w Polsce, na wysokim czwartym miejscu, co groziło fizyczną likwidacją zakładu.

W wyniku tego w HCM w latach 1990-96 dokonano szeregu działań proekologicznych, do których należy zaliczyć:

- zamknięcie działalności produkcyjnej wydziałów Huty Tlenku Cynku i I Kompleksu Pieca Szybowego,
- zmiana sposobu odpylania z mokrego na suchy przy pomocy filtrów tkaninowych na Wydziałach II spiekalni i II Pieca Szybowego,
- budowa nowych instalacji odciągowych gazu na Wydziale II Pieca Szybowego,
- optymalizacja warunków odpylania w posiadanych urządzeniach odpylających wraz ze zmianą rodzaju tkaniny filtracyjnej na włókniny.

Powyższe działania proekologiczne pozwoliły ograniczyć emisję pyłów o 86 %, w tym cynku o 95 %, ołowiu o 91 %, kadmu o 95 %, emisję gazów o 95 % w tym emisję dwutlenku siarki o 82 % i tlenku węgla o 98 %. Ograniczono o 39 % ładunek metali ciężkich (Zn+Pb+Cd) w odprowadzanych ściekach.

Obecne działania proekologiczne dotyczą ochrony powierzchni ziemi i gospodarki odpadami [145].

Aby zwiększyć konkurencyjność huty i pozbyć się kłopotów finansowych, podjęto działania konsolidacyjne. Do połowy czerwca 2010 r. powinna zostać sfinalizowana transakcja przejęcia huty „Miasteczko Śląskie" przez Zakłady Górniczo-Hutnicze Bolesław [147].

Zasięg emisji zanieczyszczeń przemysłowych ma charakter nie tylko lokalny, lecz może oddziaływać na środowisko jako emisja dalekosięgająca na odległości rzędu kilkuset kilometrów. Dla porównania Freedman i Hutchirson podają, iż 40 % Cu, 40 % Ni oraz 52 % Fe wyemitowanych z huty miedzi Copper Cliff w Kanadzie ulega depozycji w glebie w promieniu ok. 60 km od emitora [36].

Zawartość metali ciężkich w glebie w dużej mierze uwarunkowana jest odległością od źródła emisji. Duże zawartości Pb, Cd, Cu i Zn wykryto w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku w pobliżu huty miedzi w Głogowie. W najbliższej odległości (ok. 0,5-2 km) od huty poziom zawartości ołowiu wynosił 135 μg/g, kadmu – 0,5 μg/g, miedzi – 269 μg/g, cynku - 44 μg/g, natomiast w większej odległości (ok. 3-5 km) od huty zaobserwowano znaczny spadek zawartości pierwiastków: poziom ołowiu wynosił 96 μg/g, kadmu – 0,4 μg/g, miedzi – 90 μg/g a cynku 39 μg/g [35].

Wzrost zawartości miedzi w glebach obserwuje się również wskutek działalności rolniczej, głównie wykorzystywania fungistatycznych preparatów miedziowych. Największe ich zużycie przypadło w Polce na lata 70-80, gdzie stosowano ok. 6,6 tys. ton i 53 tys. ton pestycydów rocznie, natomiast w latach 1992-93 już dwukrotnie mniej [37].

Przekroczenie poziomów litogenicznych zawartości miedzi w glebach związane jest również ze stosowaniem odpadów i ścieków komunalnych wykorzystywanych przez rolnictwo do użyźniania gruntów. Nawożenie osadami ściekowymi gleb w okolicach Wrocławia spowodowało wzrost zawartości w ich przypowierzchniowych poziomach, do maksymalnych wartości: Cd – 3,4 μg/g, Cr – 168 μg/g, Cu – 1 608 μg/g, Ni – 137 μg/g, Pb – 186 μg/g [38].

Emisja spalin jest kolejną przyczyną wzrostu poziomu zawartości metali ciężkich w glebach [39, 113].

Pył zawieszony (nośnik metali ciężkich) w powietrzu osiada zgodnie z wypadkową turbulencją z przyziemnej warstwy powietrza na powierzchnię gleby i przedostaje się do wód powierzchniowych i podziemnych. Według wielu autorów, największe stężenia metali ciężkich odnotowuje się w odległości do 2 m od skraju drogi. Stężenie maleje wraz z oddalaniem się od arterii komunikacyjnych a spadek ich stężenia determinowany jest średnicą cząstek pyłu [40, 41, 42].

W piśmiennictwie zwrócono również uwagę na ośrodki wielkomiejskie, gdzie ze względu na mnogość źródeł emisji pierwiastków może dochodzić do ich wzmożonej kumulacji w glebie. Średnie stężenie metali śladowych w miastach przekracza 5-10 razy ich poziom zawartości w porównaniu z terenami wiejskimi [23]. Przeprowadzone przez Czarnowską [43] badania na terenie Łodzi wskazują, iż największe średnie zawartości metali ciężkich odnotowane zostały w powierzchniowych warstwach gleb w sąsiedztwie najbardziej ruchliwych, centralnych dzielnic miasta.

Zdaję sobie sprawę, że przedstawione powyżej przykłady polimorfizmu źródeł zanieczyszczenia gleby są zaledwie skromną ilustracją zagadnienia antropogenicznego pochodzenia metali ciężkich w glebach, lecz pozwalają na stwierdzenie, iż wszelkie zmiany składu chemicznego i własności fizycznych mogą spowodować nieodwracalne zakłócenia równowagi biochemicznej gleb. Ciągłe zwiększanie się ilości związków metali ciężkich w formach biodostępnych lub o dużej mobilności w powierzchniowych warstwach gleb zagraża dotychczasowym funkcjom gleby oraz stwarza istotne niebezpieczeństwo włączenia tych pierwiastków w łańcuch pokarmowy m.in. poprzez rośliny.

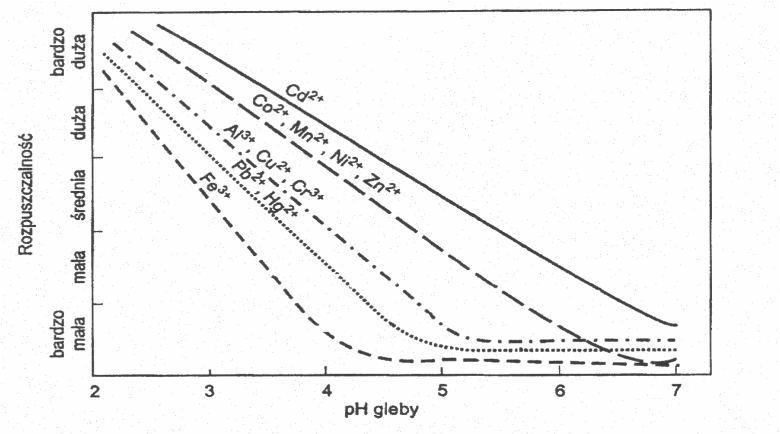
1.1.3 Odczyn gleby

Istotnym czynnikiem decydującym o rozpuszczalności metali ciężkich w glebie jest odczyn, od którego zależy między innymi: przyswajanie przez rośliny składników pokarmowych i przebieg procesów fizyko-chemicznych w glebach.

Gleby obojętne są w stanie związać znacznie więcej metali ciężkich (w odróżnieniu od gleb kwaśnych), metale te tworzą wówczas trudniej rozpuszczalne związki, w efekcie czego są mniej dostępne dla roślin. Gleby cechujące się wysoką pojemnością sorpcyjną w stosunku do kationów, a także o dużej zawartości substancji organicznej, zawierające dużo minerałów, o odczynie obojętnym lub alkalicznym silniej wiążą pierwiastki śladowe i zatrzymują je na poziomach powierzchniowych. Z kolei gleby piaszczyste, które posiadają małą pojemność sorpcyjną, o odczynie kwaśnym znacznie słabiej wiążą pierwiastki i dlatego są one łatwiej przyswajalne przez roślinę, nawet w toksycznie niskich stężeniach [46, 47].

Wzrost kwasowości gleb powoduje ich zubożenie w substancję organiczną, a obniżenie pH gleby powoduje zmniejszenie trwałości wiązań i rozpad struktury mikrokrystalicznej minerałów glebowych, co skutkuje rozpadem kompleksu sorpcyjnego gleb a także wymywaniem kationów zasadowych do głębszych warstw profilu glebowego [46, 47, 48]. Dlatego najważniejszym czynnikiem chemicznej degradacji gleby a w konsekwencji również roślin jest obniżenie pH gleby [48, 114].

Zwiększenie biodostępności **miedzi** dla roślin spowodowane jest wzrostem zakwaszenia gleby. W glebach o niskim pH występuje większa ruchliwość kationowych form miedzi: Cu^{+2}, Cu^{+}, $CuOH^{-}$, $Cu(OH)_2{}^{+2}$, natomiast w glebach o odczynie obojętnym i alkalicznym bogatych w wapń i fosfor, zachodzi obniżenie mobilności miedzi przez okresowe jej związanie, które w rezultacie może być przyczyną wtórnego niedoboru tego pierwiastka w środowisku [45].



Ryc. 5 Wpływ odczynu gleby na rozpuszczalność związków pierwiastków śladowych [45]

Rośliny posiadają również zdolność wpływania na modyfikacje odczynu gleby. Większość składników pokarmowych pobierana jest w postaci kationów, których ubytek kompensowany jest przez oddawanie przez korzenie do gleby jonów wodorowych H^+, pobieranie natomiast azotu i związane z tym oddawanie jonów OH^- w celu utrzymania równowagi elektrolitycznej w korzeniach roślin może spowodować wzrost pH w obrębie rizosfery [49].

1.1.4 Formy oraz przemiany związków miedzi w glebie

Miedź jako jon należy do mikroelementów o najmniejszej ruchliwości w glebie. O przemianach związków Cu decydują procesy adsorpcji oraz tworzenia związków kompleksowych (ligandów). Około 90 % miedzi w roztworze jest chelatowana przez cząsteczki związków organicznych. Chelaty miedziowo – organiczne cechują się dużą trwałością, toteż stężenie Cu w roztworze glebowym jest niewielkie i większą część niezbędnego im składnika rośliny pobierają na zasadzie przechwytywania przez rozrastające się korzenie.

Miedź w formie ruchomej stanowi zaledwie 2% miedzi całkowitej, a występuje ona w formie adsorbowanej przez materię organiczną, uwodnione tlenki i wodorotlenki Fe i Mn oraz przez materiały ilaste. Adsorpcja jonów miedzi wzrasta w miarę zwiększania się pH gleby i równowaga procesów: **Forma aktywna ⟶ Forma ruchoma ⟶ Forma zapasowa** przesuwa się w prawo, co przekłada się na spadek przyswajalności jonów Cu przez rośliny.

Wolne jony miedzi są adsorbowane specyficznie oraz okludowane przez tlenki żelaza i glinu i mogą być ekstrahowane z gleby za pomocą stosunkowo słabych rozpuszczalników jak kwas azotowy i pirofosforan sodowy. Frakcjonowanie miedzi z użyciem coraz bardziej agresywnych roztworów ekstrakcyjnych przedstawia poniższa tabela [19].

Tab. 3 Frakcjonowanie form miedzi z gleby (wg Mc Larena i Clawforda) [19]

Forma miedzi	Występowanie	Roztwór ekstrakcyjny
aktywna i ruchoma	w roztworze glebowym i wymienna	chlorek wapniowy
zapasowa	specyficznie związana z minerałami	kwas octowy
	specyficznie związana z próchnicą	pirofosforan potasowy
	okludowana na tlenkach Fe i Mn	kwas szczawiowy i szczawian amonowy
trwale związana	w siatkach minerałów krystalicznych	kwas fluorowodorowy

Znaczna większość jonów miedzi jest bardzo silnie okludowana lub trwale związana w siatkach krystalicznych minerałów ilastych i może być uwolniona jedynie w wyniku roztworzenia gleby kwasem fluorowodorowym HF. Wiązanie Cu w siatkach krystalicznych polega na metamorficznym podstawianiu jonów Ca^{+2}, Mg^{+2} oraz Fe^{+2} przez posiadające podobną średnicę jony Cu^{+2}.

1.2 Roślinność

Podstawowym źródłem pierwiastków śladowych dla roślin jest gleba, pożywka wodna, pył atmosferyczny i opad deszczowy. Rośliny pobierają jony pierwiastków śladowych poprzez organy podziemne oraz w pewnym stopniu, poprzez blaszki liściowe (tzw. dolistne żywienie roślin).

Czynnikami wpływającymi na przyswajalność pierwiastków przez rośliny są:

- właściwości metalu,
- całkowita zawartość przyswajalnych pierwiastków w glebie,
- stężenie pierwiastków w glebie i ich wzajemne proporcje ilościowe,
- migracja pierwiastków ze stałej fazy glebowej do fazy ciekłej, a następnie do organów podziemnych roślin,
- transport pierwiastków z korzeni, kłączy do części nadziemnych.

Również odczyn roztworu w pobliżu korzeni wpływa na fitoprzyswajalność pierwiastków śladowych (Rozdział 1.1.3) [1].

Stopień i kierunek przemieszczania się w roślinie poszczególnych pierwiastków jest zróżnicowany i zależy od czynników biologicznych oraz specyficznych właściwości pierwiastków, co pozwala podzielić pierwiastki śladowe na:

- łatwotransportowane do części nadziemnych: mg, B, Ag, Li, Se,
- średniomobilne: Mn, Ni, Zn,
- słaboprzemieszczalne (kumulacja w korzeniu): Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Hg [1].

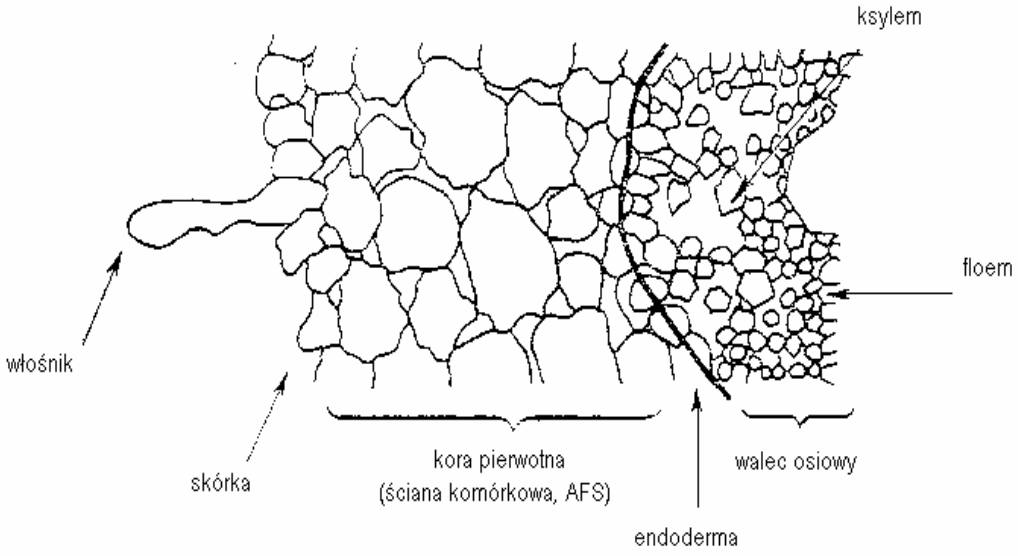
Bez względu na gatunek rośliny, jej korzenie stanowią główną barierę ograniczającą przechodzenie metali do pędów, liści i owoców. Zawartość metali w roślinach maleje w następującej kolejności: korzeń > liście > pędy > podziemne organy gromadzące składniki pokarmowe > owoce > nasiona [50].

1.2.1 Pobieranie metali ciężkich przez korzenie

Korzenie są głównym organem odpowiedzialnym za pobieranie metali ciężkich przez rośliny w profilu gleby. Na ich powierzchni deponowana jest większość jonów pobranych przez ten narząd. Przechodzenie jonów metali np. do korzenia jest w miarę równomierne na całej jego długości lub ograniczone do określonych regionów np. strefy włośnikowej. Roztwór glebowy wnika przez skórkę korzenia do kory pierwotnej, do jej przestrzeni międzykomórkowych i przestworów ścian komórkowych. Cała ta przestrzeń korzenia

występuje jako pozornie wolna (AFS, apoplast), w której apoplastyczne przemieszczanie jonów ma charakter swobodnej dyfuzji zgodnie z kierunkiem gradientu stężeń [19, 56].

Barierę uniemożliwiającą dalszy transport w głąb jonów metali ciężkich stanowi endoderma (Ryc. 6). Ściany komórek entodermy są zgrubiałe i skorkowaciałe i większość komórek jest martwa. Zgrubienia te noszą nazwę pasemek Caspari'ego i są nieprzepuszczalne dla wody i zawartych w niej składników mineralnych. Jedynie niektóre komórki entodermy pozostają żywe i jedynie one mogą przepuszczać wodę i składniki mineralne do najbardziej wewnętrznej części korzenia zwanej walcem osiowym.



Ryc. 6 Przekrój poprzeczny korzenia w strefie włośnikowej (schemat) [19]

Roślinność pobiera jony **miedzi** w formie kationu metalicznego, kationów kompleksowych a także w postaci połączeń metaloorganicznych (główna rola w zaopatrzeniu roślin w ten pierwiastek). Najwięcej miedzi zatrzymują na ogół korzenie roślin [118]. Pobieranie jej uwarunkowane jest wieloma czynnikami, wśród których do najważniejszych zaliczyć można: stopień uwodnienia, temperaturę, pH środowiska korzeniowego oraz udział pierwiastków antagonistycznych (Rozdz. 1.1.3 oraz Rozdz. 3).

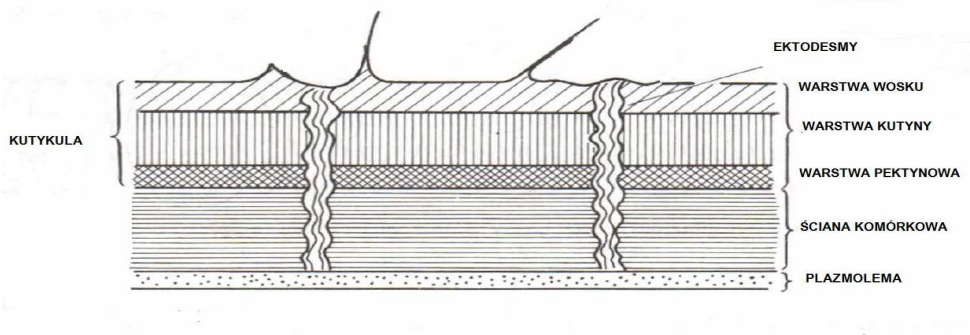
Przemieszczenie jonów miedzi w roślinie następuje zarówno w ksylemie, jak i we floemie, jednak z uwagi na dużą zdolność tworzenia związków kompleksowych ruchliwość składnika w roślinie jest niewielka.

1.2.2 Pobieranie metali ciężkich przez liście

Związki metali ciężkich pobierane są przez rośliny nie tylko poprzez system korzeniowy, ale również przez części nadziemne, głównie przez liście, na powierzchni których osadzają się w postaci pyłu. Ilość pyłów osiadłych na powierzchni blaszek liściowych uzależniona jest od:

- wielkości emisji i sedymentacji atmosferycznej pyłu,
- warunków meteorologicznych i anemologicznych (prędkość, kierunek wiatru),
- gatunku rośliny,
- budowy anatomicznej i morfologicznej liści m.in,: wielkość i kształt liści, skórzastość oraz obecność włosków epikutykularnych [60, 61].

Najbardziej zewnętrzną częścią liścia jest skórka pokryta ochronna warstwą hydrofobowej kutykuli, słabo przepuszczalnej dla składników mineralnych (Ryc. 7).



Ryc. 7 Schemat budowy skórki liścia [19]

Przenikanie składników mineralnych przez kutykulę do liścia odbywa się zgodnie z zasadą dyfuzji oraz wymiany jonowej. Pobieranie jonów może wystąpić intensywniej w ektodesmach - kanalikowych strukturach występujących w ścianie zewnętrznej komórek skórki liścia, biegnących od błony komórkowej do kutykuli pełniąc rolę łącznika komórek miękiszu bezpośrednio z powierzchnią liścia [62, 63]. Warstwa wosków wchodząca w skład kutykuli może absorbować na swojej powierzchni związki metali stanowiąc barierę w ich wnikaniu w głąb tkanek. Jednak wpływa to ujemnie na stan mikroflory na powierzchni blaszek liściowych, na funkcję ochronną kutykuli i ogranicza metabolizm komórek [64]. Jony metali ciężkich mogą przedostawać się do liści również w wyniku uszkodzenia kutykuli przez owady, mróz lub wskutek działania kwaśnych deszczy albo ozonu.

Jony metali mogą być transportowane z liści również do innych części roślin np. korzeni, nasion. Zazwyczaj jony metali w liściach występują w obrębie wiązek przewodzących, które zlokalizowane są głównie w pobliżu ścian komórkowych. Złogi metali spotyka się w tonoplaście i wakuolach [68].

1.3 Powietrze

Oprócz gleby i wody znaczącym źródłem jonów lub związków metali ciężkich dla roślin są także pyły zawieszone w jako rezultat opadu emitowanych do atmosfery pyłów metalonośnych, bezpośrednio na powierzchnię nadziemnych organów roślin. Największymi źródłami zanieczyszczeń są procesy spalania węgla, paliw płynnych i gazów oraz obróbka chemiczna, termiczna i mechaniczna surowców mineralnych. Wśród źródeł, które emitują najwięcej metali ciężkich do atmosfery, pierwszorzędne znaczenie ma emisja hutnicza oraz przemysł związany ze spalaniem surowców energetycznych.

Zanieczyszczenie powietrza atmosferycznego może być również pochodzenia naturalnego. Największe znaczenie mają tu parowanie składników chemicznych z powierzchni mórz i oceanów, pyły kosmiczne, erupcje wulkanów czy klęski żywiołowe (pożary lasów i stepów) [1].

Depozycja zanieczyszczeń do podłoża może mieć formę suchego lub mokrego osadzania się. **Osadzanie suche**, to tzw. suchy opad, będący bezpośrednim gromadzeniem się cząstek pyłów i gazów na powierzchni ziemi. **Osadzanie mokre** to proces wprowadzania poprzez deszcz, śnieg i mgłę do gleby związków, które ulegają zmianom fizykochemicznym w chmurach deszczowych i przybierając formy rozpuszczalne, w postaci których są deponowane w podłożu. Zakres tych zjawisk zależy od wielkości i różnorodności emisji przemysłowych oraz warunków pogodowych (przede wszystkim ilość opadów atmosferycznych oraz kierunek, siła i częstotliwość wiatrów wiejących w rejonie emisji).

O poziomie zanieczyszczeń decydują również takie czynniki, jak odległość badanych upraw od emitorów zanieczyszczeń. Coraz częstsze ograniczenie lokalnych źródeł emisji pyłowo-gazowej, a przez to obniżenie wartości suchego opadu powoduje, że znaczenia nabiera emisja zanieczyszczeń z odległych rejonów w postaci mokrej depozycji metali ciężkich do podłoża [59].

1.4 Woda

Średnie, naturalne stężenie miedzi w wodach morskich powinno wynosić od 0,00031 do 0,0047 μmol/dm^3 (od 0,02 do 0,3 μg/dm^3) natomiast w wodach rzecznych od 0,0157 do 0,0315 μmol/dm^3 (od 1 do 2 μg/dm^3) [118].

Wyższe stężenia miedzi są na ogół skutkiem skażeń rolniczych lub przemysłowych i mają wpływ na kształtowanie się zawartości biopierwiastka w glebie. Znaczącym źródłem miedzi w morzach i ocenach jest opad atmosferyczny. Ilość miedzi w osadach dennych rzek jest czułym wskaźnikiem zanieczyszczeń antropogenicznych.

Miedź należy do składników mineralnych najłatwiej uruchamianych w środowisku wodnym. Pierwiastek ten dość długo pozostaje w postaci jonów Cu^{++} w roztworach kwaśnych i utleniających, jak również może być łatwo transportowany wraz z wodą w postaci zawiesiny koloidalnej różnych soli. Mechanizm rozpuszczalności związków miedzi w wodzie należy do skomplikowanych i jak dotąd nie został w pełni wyjaśniony [118].

Pomimo stosunkowo małej migracji związków miedzi w glebie przedostaje się ona do wód podziemnych. Jej dopuszczalne stężenie w wodach gruntowych wynosi 20 μg/dm^3, natomiast dopuszczalna ilość miedzi w ściekach doprowadzanych do wód wynosi 500 μg/dm^3 a w wodzie pitnej od 50 do 1000 μg/dm^3.

Nadmiar jonów tego pierwiastka w wodzie działa silnie toksycznie na biologiczną aktywność znacznie ograniczając procesy samooczyszczania. W kwaśnych wodach miękkich szkodliwe dla ryb może być już 20 μg Cu/dm^3, natomiast w alkalicznych wodach twardych – 520 μg Cu/dm^3.

2 Fizjologiczna rola miedzi i jej potencjalna toksyczność

Pod względem jakościowym pierwiastki można podzielić na *fizjologicznie niezbędne* i *korzystne*. Brak pierwiastków niezbędnych powoduje znaczne zaburzenia w przebiegu procesów przyżyciowych, a należą do nich: N, P, Ca, Mg, S, Cl, Fe, **Cu**, B, Zn, Mn, Mo i Ni. Brak tych drugich pierwiastków nie powoduje zaburzeń, lecz wywiera korzystny wpływ na przebieg wybranych przyprocesów życiowych i należą do nich: Na, Co, Al i Se.

Pod względem ilościowym dzielimy pierwiastki na *makroelementy* i *mikroelementy*.

Mianem makroelementów (makrominerałów) określa się pierwiastki występujące w znacznych ilościach (powyżej 0,1% suchej masy), a objawy niedoboru pojawiają się, gdy ich stężenie spada poniżej 0,1 mg. U ludzi zapotrzebowanie na te pierwiastki wynosi powyżej 100 mg na dobę i są niezbędne do prawidłowego rozwoju organizmów. Zalicza się do nich: P, Ca, Mg, Cl, K, Na, S, N, H, O, C.

Mikroelementy, pierwiastki śladowe - pierwiastki chemiczne występujące w organizmach roślinnych i zwierzęcych w stężeniach 100 – 1000 razy mniejszych niż makroelementy. U ludzi zapotrzebowanie na mikroelementy wynosi poniżej 100 mg na dobę. Niedobór lub nadmiar tych pierwiastków może prowadzić do zaburzeń fizjologicznych. Wywierają również wpływ na regulację czynności narządowych i ogólnoustrojowych. Do mikroelementów zalicza się: J, Fe, F, B, Co, **Cu**, Cr, Zn, Mn, Mo, Se [10, 13].

Miedź jest mikroelementem budującym struktury białkowe oraz centra aktywne wielu enzymów, co warunkuje prawidłowy przebieg równych procesów fizjologicznych, w tym:

- fotosyntezy - gdzie odpowiada za prawidłowy transport elektronów,
- oddychania na poziomie mitochondriów,
- przemian związków azotowych i utleniania fenoli,
- powstawania białek,
- transportu węglowodanów,
- odpowiednia przepuszczalność błon komórkowych (szczególnie dla potasu i jonów fosforanowych, co z kolei decyduje o prawidłowej gospodarce wodnej w komórce),
- syntezy kwasów nukleinowych – jako regulator,
- mechanizmy odpornościowe roślin [1, 13, 16, 119].

Jony miedzi pobierane są nie tylko przez korzenie, ale również liście roślin, przede wszystkim w postaci dwuwartościowego jonu Cu^{+2} oraz w formie chelatów z

mikrocząsteczkarni związków organicznych [19]. Miedź jest istotnym pierwiastkiem determinującym prawidłowy wzrost i rozwój roślin, wchodząc w połączenia kompleksowe z różnymi związkami organicznymi np. aminokwasami, białkami, składnikami błon komórkowych, które z jednej strony biorą udział w pobieraniu jonów miedzi przez korzenie roślin, ich transporcie w ksylemie i floemie, rozmieszczeniu w poszczególnych organach jak i procesach metabolicznych.

Zasadnicze znaczenie fizjologiczne i biochemiczne mają połączenia miedzi z białkami, które biorą czynny udział w szeregu reakcji katalitycznych jako enzymy i przenośniki elektronów np. w fotosyntezie, oddychaniu, rozmieszczeniu węglowodanów, redukcji azotanów, wiązaniu N_2, metabolizmie białkowym, budowie ścian komórkowych, gospodarce wodnej, procesach generatywnej reprodukcji roślin (zapylanie i wykształcanie nasion) oraz odporności na choroby [9, 51].

Roślinne białka wiążące jony miedzi są szeroko rozpowszechnione w różnych strukturach rośliny. Do najważniejszych reakcji z udziałem miedzi należą:

- *dysmutaza nadtlenkowa*, która jest ważnym enzymem katalizującym reakcje syntezy szkodliwych dla komórki wolnych rodników tlenowych O^{2-} z protonami H^{+1},
- *płastocyjanina* biorąca udział w transporcie elektronów w procesie fotosyntezy (występuje w zielonych częściach roślin w chloroplastach),
- *oksydaza kwasu askorbinowego* katalizująca utlenianie kwasu askorbinowego do dehydroaskorbinowego,
- *oksydaza polifenolowa* (inaczej fenolaza) biorąca udział w procesie utleniania fenoli do substancji ligninowych nadających sztywność łodydze. Przy współudziale tego enzymu powstają fitodeksiny, brunatne substancje melaninowe odpowiedzialne za funkcje ochronne komórek roślin (działanie przeciwgrzybicze) i powodujące ciemnienie np. jabłek, ziemniaków.

2.1 Toksyczne działanie miedzi na rośliny

Średnia optymalna zawartość miedzi w roślinach wynosi od 5-20 μg/g. Poniżej 4-5 μg/g obserwuje się efekty niedoboru tego pierwiastka. W zależności od gatunku, stadium wegetacji, części morfologicznych roślin, od jej zawartości w siedlisku i warunków klimatycznych, zawartość miedzi w roślinach waha się w dużych zakresach [10].

W roślinach, gdzie przekroczona została norma fizjologiczna obserwuje się zaburzenia metabolizmu, czego efektem jest ograniczenie rozwoju i wzrostu. Działanie toksyczne miedzi polega na:

- zaburzeniu metabolizmu kwasów nukleinowych,
- ograniczeniu procesu fotosyntezy przez zahamowanie transportu elektronów fotosystemu i syntezy barwników fotosyntetycznych (głównie chlorofilu a i b),
- zaburzeniu przepuszczalności błon komórkowych, co w konsekwencji zwiększa wydzielanie jonów potasu i fosforanowanych,
- wzroście H_2O_2, wolnych rodników OH^- i O^-_2, które uszkadzają głównie DNA,
- uszkodzeniu komórek korzeniowych.

Zatrucie jonami miedzi w roślinach objawia się zmianą koloru liści na ciemną zieleń, przechodząca później w chlorozę, skrócenie i zgrubienie korzeni oraz ograniczenie kłoszenia [1, 10, 13, 16].

Natomiast niedobór jonów miedzi w liściach powoduje brunatno-żółte zmiany w zabarwieniu liści i ich więdnięcie, obniżenie plonowania oraz zahamowanie rozwoju części generatywnych i więdnięcie [13]. Zjawisko to dotyczy szczególnie młodych części roślin, gdyż miedź jest pierwiastkiem mało mobilnym i zatrzymywanym głównie przez korzenie. Charakterystycznym objawem niedoboru miedzi jest nieprawidłowy rozwój ziaren pyłku, powodujący sterylność oraz zmniejszenie lignifikacji ścian komórkowych. Zjawisko niedoboru miedzi znane jako tzw. choroba nowin jest obserwowane najczęściej na glebach torfowych, dotychczas nieuprawianych [52].

2.2 Toksyczne działanie metali na człowieka na przykładzie miedzi

W organizmie dorosłego człowieka ilość miedzi nie przekracza na ogół 150 mg, z czego 65 mg znajduje się w mięśniach, 25 mg w kościach, a 20 mg w wątrobie. Jej minimalne dzienne spożycie wynosi 0,5 μg/g. Zaburzenie homeostazy organizmu człowieka przez wybrane metale zależy od drogi wnikania, postaci chemicznej, powinowactwa do określonej tkanki czy organu, wreszcie roli, jaką pełni dany pierwiastek w procesach metabolicznych w organizmie człowieka [65].

Związki metali łatwo rozpuszczalnych w wodzie, płynach ustrojowych i ulęgające dysocjacji charakteryzują się większą toksycznością niż trudnorozpuszczalne sole metali [66].

Drogą, którą odbywa się wnikanie metalicznych trucizn są: układ pokarmowy, układ oddechowy i skóra. Metale są wydalane z organizmu wraz z moczem, kałem, wydychanym powietrzem i wydalinami [66].

Zatrucia ostre solami miedzi są rzadkie. Najbardziej toksyczny jest siarczan miedziowy. Do objawów toksycznych po spożyciu tej soli zaliczamy: uszkodzenie wątroby, nerek, naczyń włoskowatych, biegunka, skurcze jelit, boleści. Śmierć następuje po kilku godzinach po spożyciu przynajmniej 20g Cu, z zatrzymaniem akcji serca w skurczu, hipotermią, porażeniem oddechu i sinicą.

W przedłużonego zatrucia występuje niedokrwistość, żółtaczka i niedokrwistość hemolityczna. Zatrucie przewlekłe może być spowodowane wdychaniem tlenku miedzi przez drogi oddechowe. Dochodzi wówczas do przekrwienia błon śluzowych nosa, nieżytu żołądka, biegunki. Obserwowano również zaburzenia czynności wątroby. W przypadku podejrzenia zatrucia proponuje się podawanie albuminy jako mleko lub białko jaj.

W przypadku kontaktu związków miedzi z nieuszkodzoną skórą następuje jej swędzenie i stany zapalne. Wywołuje również zapalenie spojówek, owrzodzenie i zmętnienie rogówki, błony śluzowej gardła i nosa jak i owrzodzenie przegrody nosowej [67, 1].

Nadmiar jonów miedzi w organizmie może mieć miejsce w przypadku picia wody o niskiej twardości lub niskim pH dostarczanej miedzianą instalacją wodociągową (woda taka wypłukuje miedź z instalacji) [70].

Nadmiar jonów miedzi w diecie człowieka przyczynia się do zmian w metabolizmie a odległe skutki jaj szkodliwości kojarzone są ze zmianami w wątrobie, uszkodzeniem nerek, tkanki mózgowej oraz naczyń wieńcowych i mięśnia sercowego. Skutkami nadmiaru jonów miedzi mogą być również zburzenia psychiki i choroba Wilson'a dotycząca wątroby

(50 µg Cu), a także nadciśnienie tętnicze. Nadmiar jonów miedzi może także powodować anemię i układu oddechowego, nieżyty, zmniejszenie odporności, nudności i wymioty.

Genetycznie uwarunkowany defekt metabolizmu miedzi prowadzi do wystąpienia schorzenia nazywanego chorobą Wilson'a (zwyrodnienie wątrobowo-soczewkowe). Miedź, która zwykle jest wydzielana z żółcią, gromadzi się początkowo w wątrobie, prowadząc do jej uszkodzenia. Po przekroczeniu możliwości magazynowania tego pierwiastka, trafia on z krwią do innych tkanek, duże koncentracje osiągając zwłaszcza w mózgu, rogówkach oczu i nerkach. Objawy neurologiczne choroby Wilson'a wynikają z uszkodzenia jąder podstawy mózgu [69].

Niedobór miedzi wpływa na również niedokrwistość, gdyż zbyt mała ilość tego pierwiastka powoduje gorsze wchłanianie żelaza i zmniejszenie liczby czerwonych krwinek. Deficyt miedzi obniża również ilość białych krwinek, a zatem zmniejsza odporność organizmu.

Ponadto przypuszcza się, iż powoduje uszkodzenie serca i tętnic oraz zaburzenia pracy systemu nerwowego, np. mrowienia, solne migreny, brak koncentracji. Niedobór miedzi zaburza również gospodarkę lipidową organizmu – powodując wzrost poziomu trójglicerydów we krwi, niealkoholowe stłuszczenie wątroby (NASH) oraz zaburzenia syntezy dopaminy i melaniny, które objawiają się złym samopoczuciem i opalaniem się nie na brązowo tylko na różowo z oparzeniami słonecznymi [71].

Uważa się, że niedobory miedzi mogą mieć również związek z wadami kręgosłupa a zwłaszcza skoliozy w związku z faktem, że pierwiastek ten uczestniczy w syntezie kolagenu. Warto podkreślić, że tzw. dieta mleczna prowadzi do niedokrwistości nie tylko z powodu małej ilości żelaza, ale również, co zostało stwierdzone, z powodu niedoborów miedzi. Niedobory miedzi u ludzi zdarzają się rzadko, głównie u chorych na nerczycę.

Przy niedoborze miedzi zwiększa się podatność organizmu na infekcje i choroby. Niedobór miedzi powoduje także ograniczenia wzrostu i płodności a także osteoporozę [70].

3 Migracja miedzi w środowisku przyrodniczym – mechanizmy – rośliny

Procesy dyskryminacji lub tolerancji między innymi związków miedzi u roślin mają na celu obniżenie ich szkodliwości m.in. poprzez zmniejszenie ich koncentracji w cytoplazmie i organellach komórkowych. Procesy te uzależnione są od rodzaju pierwiastka, oraz gatunku rośliny, który wykazuje adaptację w przypadku zwiększonej ilości metali ciężkich [120, 121]. Stąd znana możliwość wykorzystania ich jako bioindykatora. Zmniejszone negatywne działanie wielu metali na rośliny jest ściśle związane z ich strategią unikania oraz tolerancji a polega ona na szybkim uruchamianiu procesów, które pozwoliłyby wyłączyć nadmiar wolnych jonów metali z ogólnego metabolizmu komórkowego [122, 123].

Zjawisko dyskryminacji wybranych jonów metali polega na tym, że organizm (ewentualnie komórka, organ) jest chroniony zewnętrznie przed wpływem czynnika stresowego na zasadzie jego rozpoznania i ograniczenia pobierania [121]. Przykładem może być zmniejszenie pobierania metali ciężkich przez korzeń wskutek wydzielania przez ten organ śluzu do ryzosfery [123].

Większość jonów pierwiastków, w tym Cu jest kumulowanych w obrębie korzenia w przestrzeniach międzykomórkowych, w pęcherzykach diktiosomalnych, co również jest przykładem mechanizmu unikania metali ciężkich [124].

Naturalną ochronę przed związkami metali, zawartymi w pyle atmosferycznym, opadającym na powierzchnię blaszek liściowych stanowi kutykula woskowa. Mimo to część tych metali np. Zn, Pb, Cu zatrzymana na blaszkach liściowych przenika do głębszych tkanek w roślinie i podlega transportowi do korzeni [1].

W obrębie komórki strategia unikania jest również realizowana przez wiązanie metali np. ołowiu przez poligalakturoniany ściany komórkowej, a także syntezę kalozy [14]. Niestety mechanizmy te spełniają swoją rolę przy niskim stężeniu i krótkim czasie działania polutanta. Losy jonów metali ciężkich po przedostaniu się do cytoplazmy komórek korzenia są różne. Metale fizjologicznie niezbędne zostają włączone w cytoplazmie komórki korzenia w różnorodne procesy metabolizmu komórkowego. Ogólnie, biotransformacja substancji toksycznych w roślinach zachodzi na skutek metylacji, sprzęgania, reakcji utleniania i redukcji oraz degradacji. Mobilizowanie jonów metali do udziału w szeregu procesach metabolicznych powoduje ich stopniowy deficyt, który jest motorem napływu nowych pierwiastków śladowych z roztworu glebowego do komórek korzenia zgodnie z ich gradientem stężeń [13, 119].

3.1 Kompleksowanie jonów w obrębie cytoplazmy

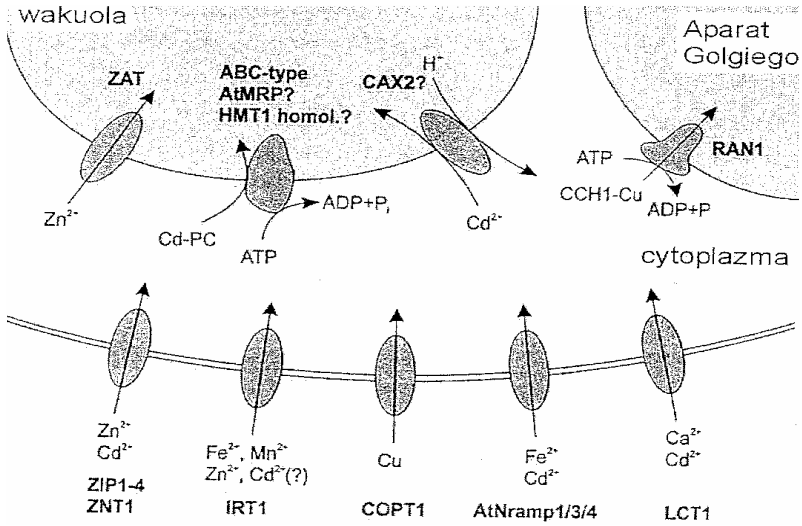
Większość jonów ze względu na swoją reaktywność i ograniczoną rozpuszczalność wymaga stałego kompleksowania. Związki chelatujące przyczyniają się do detoksykacji roślin przez buforowanie stężeń metali w cytozolu. W celu wiązania różnych jonów rośliny wykorzystują: fitochelatyny, metalotioneiny, kwasy organiczne oraz aminokwasy [119].

Fitochelatyny są charakterystycznymi dla roślin peptydami bogatymi w cysteinę o ogólnym wzorze $(\gamma\text{-Glu-Cys-})_n$Gly. Występują jedynie w korzeniach i liściach. Jony metali ciężkich, takie jak: Cd^{+2}, Pb^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2} wiążą się z fitochelatynami tworząc kompleksy merkaptydowe. W następstwie powstania takich kompleksów zachodzi obniżenie stężenia wolnego metalu w komórce rośliny, a brak wolnych jonów metali hamuje dalszą syntezę fitochelatyn [121, 128]. Równocześnie związki te mogą być źródłem potrzebnego komórce metalu np. Zn, Cu jako kofaktora dla enzymów, co pozwala utrzymać prawidłowy metabolizm [129].

Metalotioneiny są białkami bogatymi w cysteinę, które wiążą metale w kompleksy metalo-tiolowe. Charakteryzują się trzema domenami: N-końca (Cys-X-N), środkową (X-X-X) i C-końca (Cys-X-Cys). W skład środkowej domeny wchodzą aminokwasy aromatyczne i hydrofobowe, natomiast nie stwierdza się obecności cysterny. Są kodowane przez geny strukturalne, których ekspresje i transkrypcje regulują wewnątrzkomórkowe zmiany stężeń jonów metali [130]. Białka podobne do metalotionein występują u roślin a ich funkcjonowanie stwierdzono dla jonów Zn^{+2}, Cd^{+2} i Cu^{+2} [131, 132].

Obok omówionych polipeptydów wiążących metale ciężkie, istnieje jeszcze trzecia grupa związków chelatujących – **kwasy organiczne i aminokwasy**.Dzięki obecności ugrupowań karboksylowych tworzą z jonami metali kompleksy. Do tej grupy chelatujących kwasów należą: cytrynowy, jabłkowy, szczawiowy i malonowy. Zostają one włączone w wiele procesów, w tym również w zróżnicowaną tolerancję na metale, transport metali przez ksylen czy ich wakuolarną kompartmentację [130, 133, 134].

Mimo wymienionych wyżej mechanizmów unieruchamiania pierwiastków, ciągła emisja metali z różnych źródeł powoduje stały wzrost ich poziomu w glebie a co za tym idzie przechodzenie metali ciężkich do roślin w większym stężeniu [94]. Niezależnie od gatunku, korzenie stanowią główną barierę, która ogranicza przechodzenie metali ciężkich do nadziemnych części roślin.



Ryc. 8 Transportery metali obecne w komórce roślinnej [136]

Stwierdzono, że w korzeniach może być 10-krotnie większe stężenie Cd aniżeli w pędach, dlatego zwykle obserwuje się malejącą zawartość metali w różnych częściach morfologicznych rośliny w następującej kolejności:

korzenie > liście > pędy nadziemne > organy

gromadzące składniki pokarmowe > owoce i nasiona [127].

Przypuszczalny transporter dla jonów Cu, odkryty u *Arabidopsis thaliana* - COPT1 ma trzy transmembranowe domeny, posiadające miejsca bogate w metioninę i serynę. Znajdują się one po zewnątrzkomórkowej stronie plazmolemmy i wiążą kation miedzi (Ryc. 7).

Obecność tego transportera stwierdzono w liściach, łodydze i kwiatach, lecz nie wykryto go w tkance korzenia. Oznacza to, że COPT1 nie jest odpowiedzialny za pobieranie Cu z gleby a przenośniki roślinne zaangażowane w wychwyt Cu z gleby pozostają niezidentyfikowane [136]. Wciąż zagadką jest, czy miedź przed transportem ulega redukcji analogicznie jak ma to miejsce w przypadku żelaza. Ponieważ jednak transporter miedzi znaleziony u *Arabidopsis thaliana* jest podobny do drożdżowego transportera Cu, dla którego substratem jest Cu^{+}, może okazać się, że rośliny podobnie jak drożdże redukują miedź przed transportem.

Ponadto wykazano, iż niedobór Cu indukuje aktywność reduktazy chelatynowej Fe^{+3} w grochu, czego nie wywołuje niedobór innych kationów takich jak Ca, Mn, i Zn. Odkryto również kilka białek – transporterów: CTR2p i CTR3p, podobnych molekularnie do COPT1, a którym przypisuje się hipotetyczną rolę białek transportujących Cu, przy czym to ostatnie białko prawdopodobnie funkcjonuje w endocytarnej formie transportu Cu [136].

3.2 Wewnątrzkomórkowa kompartmentacja jonów metali

Toksyczne jony metali oraz nadmiar jonów metali niezbędnych, jest usuwany z cytoplazmy. Może to zostać osiągnięte przez ich kompartmentację lub wypływ. Głównym magazynem związków toksycznych w komórce jest wakuola a organellą uczestniczącą w eliminowaniu nadmiaru jonów niezbędnych jest aparat Golgiego i retikulum endoplazmatyczne [134].

Transport jonów metali z cytoplazmy przez tonoplast do wakuoli odbywa się na drodze transportu aktywnego z udziałem przenośników – transporterów. Są to tzw. białka ABC zbudowane z integralnych i peryferyjnych białek membranowych, które posiadają specyficzne domeny dla ATP oraz miejsca wiążące przenoszony substrat. Transportery ABC przyjęto określić mianem pomp GS-X [13, 14].

Transport metali do wakuoli za pomocą pompy GS-X odbywa się dwuetapowo. Najpierw za pomocą enzymu transferazy glutationowej metal wiąże się z glutationem, po czym taka założona cząsteczka jest przenoszona aktywnie z udziałem ATP do wakuoli. Panujące tu kwaśne środowisko sprzyja odłączeniu metalu od części białkowej kompleksu. Wolny metal jast tu zazwyczaj stabilizowany przez różne ligandy a mianowicie kwasy organiczne (kwas cytrynowy, jabłkowy) lub aminokwasy (histydyna, cysterna).

Część peptydowa może byś z powrotem przeniesiona do cytoplazmy lub ulec degradacji przez enzymy wakuolarne – hydrolizy [119].

Alternatywnym mechanizmem transportu w tonoplaście wakuol są transportery CDF-systemy ułatwiające dyfuzję kationów. Głównymi substratami są dla nich Cd^{+2}, Zn^{+2} [131].

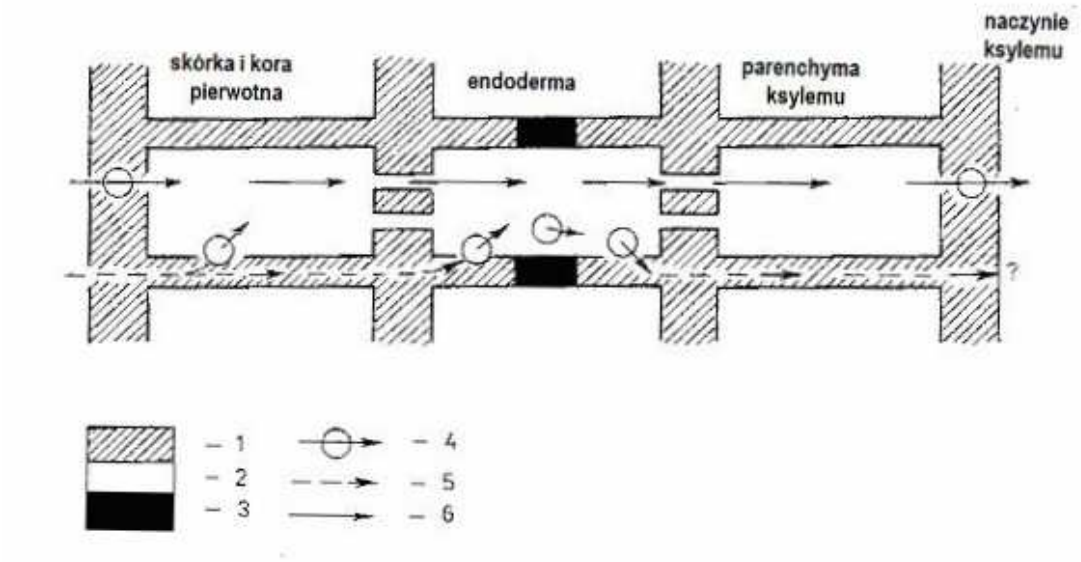
Wakuola, gromadząc różnorakie związki, w tym metale ciężkie, staje się kompartmentem, który z jednej strony detoksykuje i oczyszcza roślinę z nadmiaru toksycznych substancji, a z drugiej mobilizuje ze swojego wnętrza substancje deficytowe dla innych części rośliny [135].

Potwierdzono występowanie transportera RAN1 zidentyfikowanego u *Arabidopsis thaliana*, działającego jako Cu-ATP-aza. Prawdopodobnie uczestniczy on w dostarczaniu Cu-CCH1 do białek szlaku wydzielania [131]. W *Arabidopsis thaliana* zidentyfikowano również przenośnik PAA1 dla układu jonu Cu, należący do grupy ATP-az typu P. Uczestniczy on w przemieszczaniu Cu z cytozolu do różnych organelli [136].

3.3 Daleki i bliski transport jonów w roślinie

Gdy jony metali obecne w roztworze glebowym swobodnie wnikają przez skórkę do kory pierwotnej to dopiero endoderma stanowi przeszkodę w jego dalszym przenikaniu. **Jest to mechanizm biernego pobierania pierwiastków przez korzenie – przemieszczanie apoplastyczne.**

Transport symplistyczny – aktywny, zachodzi w cytoplazmie, która między komórkami łączy się wypustkami zwanymi plazmodesmami. Cytoplazma wszystkich żywych komórek stanowi, zatem pewną całość zwaną symplastem. Przemieszczanie jonów przez półprzepuszczalne błony w cytoplazmie (plazmolema) odbywa się zgodnie z zasadą dyfuzji oraz krążenia plazmy pomiędzy dwiema komórkami. Energię warunkują: gradient potencjału chemicznego H^+, gradient ΔpH i gradient potencjału elektrycznego Δφ. Powstają one dzięki występowaniu w plazmolemmie pompy protonowej H^+ - ATP-azy, która transportuje H^+ z cytoplazmy na zewnątrz komórki w sposób jednokierunkowy (Ryc. 8).



1 – ściana komórkowa (apoplast), 2 – cytoplazma (symlast), 3- pasemka Caspariego,
4 – pobieranie przez plazmolemmę, 5 – kierunek apoplastyczny, 6 – kierunek symplastyczny

Ryc. 9 Transport „bliski" w korzeniu w symplaście i apoplaście (schemat) [19]

Uważa się, iż transport aktywny zachodzi w dwóch etapach. W pierwszym tzw. transporcie pierwotnym, powstaje gradient potencjału elektrochemicznego w wyniku działania pompy protonowej H^+ - ATP-azy przy udziale ATP powstałej podczas fosforyzacji oksydacyjnej. Za sprawą tej energii w drugim etapie – transporcie wtórnym, protony powracają do komórki już zgodnie z gradientem stężeń, czemu towarzyszy transport jonó i

cząsteczek. Ponieważ ten rodzaj transportu związany jest bezpośrednio z metabolizmem oddechowym, nazywany jest fazą metaboliczną [125, 126].

Jony metali przemieszczając się na zasadzie transportu apoplastycznego i symplastycznego wydzielane są do martwych naczyń ksylenu, ale jony mogą się również przemieszczać w żywych komórkach floemu. Siła napędową ruchu roztworu wodnego jonów i cząsteczek w ksylenie są: ciśnienie hydrostatyczne wywołane przez korzenie oraz gradient potencjału wodnego wytworzonego przez transportujące liście powodując ruch wody i zawartych w niej jonów w kierunku nadziemnych części roślin [19, 57, 58].

Transport w ksylemie jest jednokierunkowy i ma charakter apoplastyczny i odbywa się na zasadzie przepływu z wodą i dyfuzji. Transport we floemie może być dwukierunkowy a siła napędowa jonów jest różnica gradientów stężeń (potencjałów elektrochemicznych) między dwoma punktami. W żywych rurkach sitowatych fluemu, połączonych porowatymi płytkami, transport jonów odbywa się symplastycznie przez plasmodesmy komórek.

Składniki ruchliwe we floemie mogą być w roślinie przemieszczane z miejsc o małym zapotrzebowaniu (np. stare liście) do miejsc o dużym zapotrzebowaniu (młode liście). Składniki małoruchliwe we floemie jak Cu^{2+} nie są przemieszczane i brak ich się ujawnia najpierw na młodych liściach [19].

4 Interakcje miedzi z innymi pierwiastkami w roślinach

Określone powiązania pomiędzy występowaniem pierwiastków mogą przyspieszać lub hamować procesy biologiczne, będąc często przyczyną niedoborów lub nadmiarów określonych pierwiastków, a w konsekwencji dysfunkcji organizmu.

Interakcja jest to zjawisko wzajemnego oddziaływania jonów pierwiastków śladowych lub ich związków chemicznych, których aktywność biologiczna zależy od obecności i stężenia innych metali [9]. Kiedy dochodzi do efektu kumulacji czy współdziałania metali, mówimy o **synergizmie**, pojęciu, które często utożsamiane jest z potencjacją toksyczności. Określa ono sytuację, w której toksyczność obecnych kilku metali jest znacząco większa od toksyczności jej pojedynczych składników (metali). Synergizm dotyczy metali i związków chemicznych o takim samym mechanizmie działania, natomiast **antagonizm** to zmniejszanie siły działania określonego pierwiastka, poprzez zmniejszenie przyswajalności określonego, podstawowego metalu przez rośliny w obecności antagonistycznych pierwiastków [10, 11]. Interakcje między pierwiastkami chemicznymi przedstawiono w poniższej tabeli.

Tab. 4 Interakcje między głównymi i śladowymi pierwiastkami w roślinach [12]

Pierwiastek główny	Antagonizm	Synergizm
Ca	Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	Mn, Zn
Mg	Al, Be, Ba, Cr, Mn, F, Zn, Ni, Co, Cu, Fe	Al, Zn
P	Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Mg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Si, Sr, Zn	Al, F, Fe, Mo, Mn, Zn
K	Al, B, Mg, Cd, Cr, F, Mo, Mn, Rb	-
S	As, Ba, Fe, Mo, Pb, Se	F, Fe
N	B, F	B, Cu, Fe, Mo
Cl	Br, I	-

Przeważająca liczba metali ciężkich wchodzi w związki antagonistyczne z mikroelementami będącymi podstawą mineralnego żywienia roślin. W rezultacie następuje destabilizacja procesów transportowych danego jonu lub zaburzenia fizjologiczne, np. fotosyntezy, oddychania tkankowego lub gospodarki wodno-mineralnej [1, 14].

Interakcje pomiędzy Cu-Zn

Silny antagonizm występuje pomiędzy jonami miedzi a jonami cynku, a to za sprawą zajmowania tych samych pozycji w nośnikach organicznych, przy pobieraniu obu metali przez rośliny. Na ogół miedź zmniejsza poziom zawartości cynku w częściach nadziemnych roślin a zwiększa pobieranie przez korzenie. W przypadku wysokich dawek cynku zachodzi reakcja odwrotna i dochodzi wówczas do niedoboru miedzi [9].

Interakcje pomiędzy Cu-P

Na obniżenie zawartości miedzi w roślinach, a co za tym idzie jej niedobór, wpływa intensywne nawożenie gleb nawozami zawierającymi biodostępny fosfor. Zwiększona zawartość fosforu w roślinach utrudnia przemieszczanie się miedzi z korzeni do części nadziemnych. Antagonizm pomiędzy tymi pierwiastkami w glebie polega na wiązaniu miedzi przez fosforany w związki trudnorozpuszczalne o ile nie występuje ona w formach zaabsorbowanych przez minerały ilaste lub substancje organiczną [9]. Nadmiar Cu wpływa pośrednio a obniżenie przyswajalności fosforu natomiast zwiększona zawartość fosforu w roślinach utrudnia przemieszczanie miedzi z korzeni do części nadziemnych [9, 15].

Podobny antagonizm występuje w przypadku wapna, co znalazło szerokie zastosowanie w celu zniwelowania toksycznego efektu nadmiaru miedzi na rośliny.

Interakcje pomiędzy Cu-Fe

Antagonizm pomiędzy miedzią a żelazem występuje szczególnie często i dobrze jest on widoczny w roślinach rosnących na glebach mocno nawożonych i zanieczyszczonych Cu. Wzrost stężenia Cu w roślinach powoduje zmniejszenie się stężenia żelaza a ograniczona ilość żelaza w chloroplastach przyczynia się do obniżenia procesu fotosyntezy. Dodatek żelaza powoduje natomiast likwidację toksycznego wpływu dużej ilości miedzi [1].

Interakcje pomiędzy Cu-Mo

Miedź i molibden także wykazują w stosunku do siebie silny antagonizm. Zależność ta związana jest głównie z metabolizmem związków azotowych (redukcja NO_3^-). W roślinach, które wykorzystują azot azotanowy, miedź powoduje objawy niedoboru molibdenu.

Interakcje pomiędzy Cu-Se

Selen z poszczególnymi metalami oddziaływuje głównie w sąsiedztwie korzenia rośliny i ma charakter antagonistyczny, wpływając na zmniejszanie pobierania m.in. miedzi w jego obecności [1].

Interakcje pomiędzy Cu-Al

Glin aktywny występujący w połączeniach kompleksowych w glebach, ogranicza toksyczne działanie miedzi na rośliny dzięki powstałym nowym konglomeratom trudnorozpuszczalnym w roztworze glebowym o określonej wilgotności i pH. Jony glinu hamując pobieranie przez roślinę jonów miedzi, mogą stymulować jej wzrost [12].

Interakcje pomiędzy Cu-Mn

Nadmiar miedzi może powodować w niektórych roślinach wtórny niedobór manganu [9].

5 Synteza właściwości wybranych gatunków roślin

5.1 BABKA LANCETOWATA - Plantago lanceolata L.

RODZINA: PLANTAGIANACEAE (BABKOWATE)

Roślina trwała wysokości 5-60 cm [101]. Szypuła kwiatostanu głęboko bruzdowana, liście lancetowate, 3-5 nerwowe, ostre, zwężone w krótki, rynienkowaty, pochwiasty i owłosiony ogonek. Rośnie na łąkach, zboczach, polanach, pastwiskach, przydrożach Kwitnie od maja do września [102]. Surowiec bogaty w śluzy i glikozyd akubinę [104].

5.2 BLEKOT POLNY - Aethusa cynapium subsp.agrestis

RODZINA: APIACEAE (SELEROWATE)

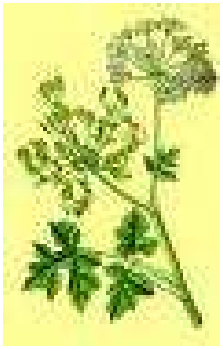
Łodyga gałęzista, naga, dęta, kreskowana. Liście 2-3-krotnic pierzaste; odcinki rornbowate; odcinki ostatniego rzędu lancetowate, głęboko nacinane; wszystkie liście z wierzchu połyskujące. Kwiaty białe, spodem zielonawe. Rośnie w ogrodach, sadach i ugorach. Kwitnie od czerwca do września. Trująca [101].

5.3 BYLICA PIOŁUN -Artemisia absinthium L.

RODZINA: ASTERACEAE (ASTROWATE)

Pędy wzniesione, szaro-filcowato-owłosione. Liście 1-3-krotnie pierzastosieczne; odcinki podługowatolancetowate, tępe; wszystkie z wierzchu szarozielone, jedwabistofilcowate, spodem białawe. Koszyczki prawie kuliste, drobne, 0,3-0,4 cm szer., zwisające; okrywa filcowata. Kwiaty jasnożółte. Kwitnie od VII-IX. Występuje na polanach, nieużytkach, zrębach. W przemyśle służy do sporządzania gorzkich ziołowych win (Yermut) [101].

5.4 BYLICA POSPOLITA -Artemisia vulgaris L.



RODZINA: ASTERACEAE (ASTROWATE)

Roślina trwała wysokości 0,5 - l,5m, o nieprzyjemnym zapachu. Gatunek azotolubny, w Europie Środkowej najliczniejszy z rodzaju bylic. Rośnie w różnych zbiorowiskach synantropijnych. Kwitnie VII — IX [100].

Pędy gałęziste, dołem nagie, górą wełnisto owłosione, zwykle brudnofioletowo nabiegłe. Liście pierzastodzielne, spodem białawowełniste, u nasady opatrzone uszkami [101].

5.5 CHRZAN POSPOLITY – Armora cia rusticana

RODZINA: BRASICACEAE (KAPUSTOWATE)

Bylina 50-120cm o grubym, mięsistym korzeniu [103]. Łodyga naga, liście odziomkowe wielkie, podłużne, karbowane; łodygowe dolne pierzastowcinane, w nasadzie jajowate; górne podłużnie lancetowate lub równowąskie, karbowano piłkowane, w nasadzie zwężone, siedzące, na szczycie tępe. Kwiaty białe. Kwitnie V-VI. Hodowany w ogrodach, dziczejący na przychaciach [102].

5.6 DZIEWANNA FIOLETOWA - Verbascum phoeniceum L.

RODZINA: TRĘDOWNIKOWATE - SCROPHULARIACEAE

Roślina dwuletnia, wys. ok. 1 metra, cała miękko, srebrzysto owłosiona. Kwitnie od połowy maja do sierpnia. Cała roślina jest omszona. Liście dolne jajowate lub eliptyczne, tworzą rozetę, liście na pędzie kwiatostanowym są dużo mniejsze. Kwiatostan pokryty jest gruczołkowatymi włoskami. Dziewanna fioletowa, w warunkach naturalnych występuje w środkowej i południowo-wschodniej Europie, w Polsce na suchych łąkach, wzgórzach i przydrożach. Dziewanna fioletowa najlepiej rośnie na glebie suchej, lekko piaszczystej, bogatej w wapń i w miejscu słonecznym. Dziko występuje głównie na Polesiu i Dolnym Śląsku.

5.7 DZIEWANNA WIELKOKWIATOWA - Yerbascum demiflorum

RODZINA: SCROPHULARIACEAE - TRĘDOWNIKOWATE

Duża roślina dwuletnia wysokości do 2 m, cała gęsto, żółtawo kutnerowała. Liście górne w pełni zbiegające; nitki pręcików dolnych dwukrotnie dłuższe od pylników. Gatunek stosunkowo częsty; rośnie na obrzeżach lasów dębowych, w winnicach i siedliskach rudealnych. Kwitnie VII – VIII. Nasiona są trujące dla ryb [101]. Kwiaty dostarczają żółtego barwnika [103].

5.8 DZIURAWIEC ZWYCZAJNY - Hypericum perforatum L.

RODZINA: CLUSIACEAE/HYPERIACEAE (OKRĘTMCOWATE/DZIURAWCOWATE)

Łodyga mocna, naga, wzniesiona, rozgałęziona, obła. Liście zaokrąglone lub eliptyczne, podługowate lub podłużnie jajowate, tępe z licznymi przeświecającymi kropkami. Kwiatostan gęsty, wielokwiatowy. Kwiaty żółte, czarno kropkowane. Kwitnie VI-VIII.

Rośnie w słonecznych lasach liściastych i mieszanych, zaroślach, polanach. Roślina trwała, 20-50 cm [101].

5.9 GLISTNIK JASKÓŁCZE ZIELE - Chelidonium majus L.

RODZINA: PAPAYERACEAE (MAKOWATE)

Roślina zawierająca sok pomarańczowy. Łodyga gałęzista, cienka, z rzadka odstające owłosiona. Liście głęboko pierzastosieczne, odcinki jajowate lub jajowatopodługowate, nierówno-głęboko-wcinane. Kwatki żółte, po kilka w baldachach; płatki tępe, całobrzegie. Kwitnie od V do jesieni. Rośnie w ogrodach, przydrożach, śmietniskach. Roślina trwała, 30-60 cm [102].

5.10 JASKIER POLNY -Ranunculus arvensis L.

RODZINA: RANUNCULACEAE (JASKROWATE)

Łodyga wzniesiona i rozgałęziona. Liście dolne 3-dzielne; górne podwójnie 3-dzielne, wszystkie o odcinkach wrębnych lub zazębionych. Kwiaty jasnożółte. Owoce kolczaste. Kwitnie V-VII. Rośnie na polach, łajkach i zagonach. Roślina roczna lub dwuletnia. Trująca [101].

5.11 KOMOSA BIAŁA - Chenopodium album L.

RODZINA: CHENOPODIACEAE (KOMOSOWATE)

Roślina mącznisto owłosiona. Łodyga wzniesiona, pojedyncza lub rozgałęziona, u nasady ogonka często plamista. Liście jajowato-romboidalne, nierówno ząbkowane, u nasady klinowate, ostre lub tępe. Kłębiki kwiatowe zebrane w kłosy lub wiechy. Kwitnie od czerwca do października. Roślina jednoroczna o wysokości 15-90 cm. Bardzo pospolity chwast na polach, w zasiewach i na śmietniskach [102].

5.12 KONICZYNA BIAŁA - Trifolium repens L.

RODZINA: FABACEAE (BOBOWATE)

Łodygi leżące, zakorzeniające się. Liście 3-listkowe; listki szeroko-odwrotnie-jajowate, drobno ząbkowane, często z wierzchu z jasną plamą; przylistki błoniaste, prawie całe zrosłe ze sobą. Główki kulistawe, 20-40-kwiatowe na długich szypułkach. Kwiaty białe, pachnące, w okresie rozkwitania i przekwitania różowe, działki lancetowate, nagie.

Rośnie na łąkach i polach, trawnikach i przydrożach. Kwitnie od maja do jesieni [100].

5.13 MARCHEW ZWYCZAJNA - Daucus carota L.

RODZINA: APIACEAE (SELEROWATE)

Korzeń biławy lub żółty, cienki, niejadalny. Łodyga wyprostowana, w górze gałęzista, szorstko owłosiona, bruzdowana. Liście owłosione, dolne 2-3-krotnic pierzaste; odcinki podługowate, nacinano ząbkowane. Kwiaty białe. Owoc pokryty silnymi kolcami. Kwitnie od VI-IX. Rośnie na łąkach, przydrożach i polanach. Roślina dwuletnia, 30-100 cm [100].

5.14 MNISZEK POSPOLITY - Taraxacum offlcinale

RODZINA: ASTERACEAE (ASTROWATE)

Korzeń gruby, w górze gałęzisty. Łodyga zwykle bezlistna, wzniesiona, naga, dęta z l koszyczkiem. Liście lancetowate lub podługowatolancetowate, u nasady zwężone, nagie, wykrawano-pierzasto-wcinane, bardzo często głęboko, wtedy o odcinkach podłużnie trójkątnych, zwróconych ku nasadzie liścia. Koszyczek duży, 2-2,5 cm szer., o okrywie ciemnozielonej. Kwitnie od IV-VII. Rośnie na przydrożach, zaroślach, łąkach [101].

5.15 NERECZNICA SAMCZA - Dryopteris fllix-mas L.

RODZINA: ASPIDIACEAE / POLYPODIACEAE
(NERECZNICOWATE / PAPROTKOWATE

Roślina trwała o grubym kłączu. Liście ciemnozielone, krótkoogonkowe, pojedynczo lub podwójnie pierzaste, długości 50-150 cm, o zarysie podługowato lancetowatym, wyrastają z kłącza lejkowato, ogonki liściowe pokryte gruczołowatymi łuskami, listki siedzące, zawijki nerkowate, po dojrzeniu zarodników opadają. Pospolita w cienistych lasach na podłożu próchniczym na niżu i w niższych położeniach górskich. Zarodnikuje VII-VIII [100].

5.16 NAWŁOĆ POSPOLITA - Solidago virgaurea L.S.S.

RODZINA: ASTERACEAE (ASTROWATE)

Bylina wysokości do Im. Koszyczki zebrane w prosto wzniesione, groniaste lub wiechokształtne kwiatostany [106]. Kwiaty brzeżne żółte, znacznie dłuższe od pokrywy koszyczka. Liście odziomkowe eliptyczne lub jajowate, zwężone w długi, oskrzydlony ogonek, tępe, piłkowane; górne lancetowate, prawie siedzące, ostre, prawie całobrzegie; łodygowe dolne podługowatoeliptyczne, ogonkowe, ostro piłkowane. Kwitnie VII-IX. Występuje w lasach, zaroślach i na zboczach [106].

5.17 OSET NASTROSZONY - Carduus acanthoides L.

RODZINA: ASTERACEAE (ASTROWATE)

Łodyga wyprostowana, zwykle gałęzista, przerywano-kolczasto-oskrzydlona, nieco pajęczynowato osnuta. Liście przerywano-pierzasto-dzielne, podługowate, spodem z rzadka owłosione, na brzegu z silnymi kolcami. Koszyczek krótkoszypułkowy, zwykle pojedynczy. Kwiaty purpurowe. Kwitnie od VI-IX. Rośnie na polach, pustkowiach, brzegach rzek. Roślina dwuletnia, 30-100 cm wysokości [106].

5.18 PODBIAŁ POSPOLITY - Tussilago farfara L.

RODZINA: ASTERACEAE (ASTROWATE)

Kłącze pełzające. Pędy kwiatowe rozwijające się przed liśćmi, pokryte czerwonawymi, jajowatolancetowatymi łuskami. Liście okrągławo-sercowate, na brzegu nierówno ząbkowane, spodem białawo-pajęczynowato-kutnerowate. Pędy l-koszyczkowe. Kwiaty złocistożółte. Kwitnie III-IV. Rośnie na polach, przydrożach, brzegach wód. Roślina trwała, wysokość pędów kwiatonośnych 10-20 cm [104].

5.19 POKRZYWA ZWYCZAJNA - Urtica dioica L.

RODZINA: URTICACEAE - POKRZYWO WATĘ

Roślina wieloletnia wysokości do 1 m, opatrzona włoskami parzącymi, zwykle dwupienna. Liczna w lasach, na zrębach, w zbiorowiskach rudealnych, na pastwiskach i w ogrodach. Kwitnie VI-X [100].

5.20 PRZYTULIA WŁAŚCIWA - Galium verum L.

RODZINA: RUBIACEAE (MARZANOWATE)

Kłącze wypuszcza cienkie rozłogi. Łodygi podnoszące się, krótko omszone, obłe, wyraźnie 4 kanciaste. Liście równowąskie, o silnie podwiniętych brzegach, po 8-12 w okółkach, z wierzchu ciemnozielone, spodem bledsze, miękko owłosione. Kwiatostan szczytowy, gęsty, wiechowaty. Kwiaty żółte o miodowym zapachu, korony zaostrzone. Kwitnie VII-IX. Występuje na łąkach, zaroślach. Roślina trwała, 30-80 cm wysokości [101].

5.21 RUMIANEK BEZPROMIENIOWY - Chamomilla sauveolem

RODZINA: ASTERACEAE (ZŁOŻONE)

Roślina aromatyczna. Łodyga naga, silnie gałęzista. Liście 2-3-krotnic pierzastodzielne; odcinki równowąskie lub równowąskolancetowate, zbliżone do siebie. Kwitnie od czerwca do sierpnia. Rośnie na śmietniskach, polach, przydrożach. Roślina roczna, osiągająca od 5 do 30 cm wysokości [101].

5.22 SŁONECZNIK BULWIASTY - Helianthus tuberosus L.

RODZINA: ASTERACEAE (ASTROWATE)

Łodyga wzniesiona, prosta, szorstko owłosiona. Dorasta do 3,5 m wysokości. Kwiaty zebrane w koszyczki. Liście ułożone naprzeciwległe. Duże, owalne lub jajowate, grubopiłkowane i zaostrzone.

Występuje w zaroślach nadrzeczych i przydrożach. Uprawiany jest głównie jako roślina pastewna. Wykorzystuje się bulwy, łodygi i liście. Uprawiany głównie w Ameryce Północnej, Europie, Rosji, Chinach i Australii. Daje plony porównywalne a nawet większe niż ziemniak. W Polsce uprawiany jest na mniejszą skalę. Rośnie prawie na każdej glebie. Jest odporny na mróz i suszę. [107].

5.23 TASZNIK POSPOLITY - Capsella bursa-pastom L.

RODZINA: BRASSICACEAE (KAPUSTOWATĘ)

Łodyga gałęzista, ulistniona. Liście dolne w różyczce, pierzastodzielne, o ostrych trójkątnych odcinkach, lub zatokowo ząbkowane, niekiedy całobrzegie; łodygowe siedzące, lancetowate, drobne, u nasady strzałkowate. Kwiaty białe, drobne. Łuszczynki sercowatotrójkątne, z boków spłaszczone, na szczycie płytko wycięte. Kwitnie od marca do jesieni. Bardzo pospolita na polach, przydrożach, w ogrodach i na śmietniskach [103].

II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

6 Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy była odpowiedź na pytanie jak przedstawia się migracja Cu w środowisku przyrodniczym po przeciwzawietrznej stronie huty Miasteczko Śląskie czyli:

1. określenie ogólnej zawartości miedzi w glebie i jej głównych chemicznych form występowania,
2. występowanie sumy rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych związków Cu w opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) i opadzie całkowitym w śniegu,
3. określenie zawartości miedzi w roślinach i w ich głównych częściach morfologicznych (kwiat, łodyga, liść, korzeń) w ujęciu obszarowym, w latach 2002-2006.

Kolejny cel badań dotyczy:

1. określenie charakteru współwystępowania miedzi z innymi metalami glebie i jej formach specjacyjnych, opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) i całkowitym (kuweta) w śniegu oraz roślinach i ich częściach morfologicznych,
2. określenie roli wybranych parametrów na występowanie Cu za pomocą analizy czynników głównych (PCA),

Huta „Miasteczko Śląskie" jako jedyny zakład na tym terenie emituje pyły różnej dyspersji, o charakterystycznej zawartości metali i można uznać ją jako jednopunktowe źródło emisji.

W świetle informacji uzyskanych z Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej częstość występowania róży wiatrów na przestrzeni ostatnich 10 lat była bardzo zróżnicowana ze względu na kierunek i prędkość wiatru. W związku z powyższym jako obszar badań wybrano tereny po stronie przeciwzawietrznej, co pozwoli na uzyskanie dodatkowego materiału badawczego ilustrującego potencjalny wpływ huty „Miasteczko Śląskie" na sąsiadujące środowisko przyrodnicze.

Zakres pracy obejmował:

- zbiór roślin, gleby, pyłu i śniegu w pięciu wybranych miejscach (Tworóg, Boruszowice, Zbrosławice, Strzybnica, Rybna),
- określenie zawartości miedzi w badanych rodzajach prób metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej,
- analizę specjacyjną gleby,

- charakterystykę statystyczną zawartości miedzi glebie i jej formach specjacyjnych, opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) i całkowitym (kuweta) w śniegu oraz roślinach i ich częściach morfologicznych (kwiat, łodyga, liść, korzeń) - średnia arytmetyczna, średnia geometryczna, odchylenie standardowe, najbardziej statystycznie prawdopodobny zakres jej występowania, zawartość odpowiadająca 10 i 95 percentylowi oraz analizę rozkładu częstości występowania Cu wraz z określeniem współczynników charakteryzujących rozkład częstości występowania (współczynniki skośności i kurtozy),
- obliczenie współczynników ekotoksykologicznych: współczynnika wzbogacenia, indeksu geokumulacyjnego oraz współczynnika specyficznej kumulacji w poszczególnych gatunkach roślin w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi rośliny oraz jej części morfologicznej (kwiat, łodyga, liść, korzeń),
- analizę przedmiotowego piśmiennictwa oraz interpretacja wyników w świetle spostrzeżeń zawartych w literaturze.

7 Charakterystyka obszaru badań

Powiat Tarnogórski położony jest w środkowo-zachodniej części województwa śląskiego, na pograniczu zagłębia przemysłowego (GOP). Jego południowo-zachodnia część ma charakter rolniczo-leśny, natomiast część południowa jest silnie uprzemysłowiona.
Do badań wytypowano następujące miejscowości lezące po przeciwzawietrznej stronie:

Strzybnica – powstała w wyniku połączenia wiosek Piaseczna, Strzybnica, Opatowie i Rybna. Najstarszą z nich były Opatowie, założone w 1201 r. przez zakon cystersów. W okolicy wiosek oraz na tzw. Srebrnej Górze (późniejsza Strzybnica) prowadzono eksploatację rud srebrno-ołowiowych. W końcu XVIII w. w Strzybnica powstała państwowa huta ołowiu i srebra „Fryderyk".

Tworóg – obejmuje następujące miejscowości: Brynek, Koty, Nową Wieś Tworowską, Świniowice i Tworóg. Od lat siedemdziesiątych XIX w. w Twarogu istniały zakłady hutnicze.

Boruszowice – w drugiej połowie XVI w. istniały tu kopalnie rud srebrno-ołowiowych. Obejmują wioski: Boruszowice, Hanusek, Mikołeskę i Pniowiec.

Zbrosławice – obejmuje miejscowości: Rtakowice i Zbrosławice. Od XVI w. było tu silnie rozwinięte górnictwo rud srebrno-ołowiowych, w XIX w. prowadziła tam eksploatację kopalnia „Fryderyk". W 1822 r. znaleziono na terenie folwarku zbrosławickiego galman i rozpoczęto jego wydobycie.

Lokalizację wyżej wymienionych miejscowości przedstawiono na Ryc 28.

8 Metodyka

8.1 Materiały

8.1.1 Gleba

Po przewiezieniu do laboratorium próby gleby powierzchniowe suszono do stałej masy. Próby roztarte w moździerzu agarowym przesiano przez plastikowe sita o średnicy oczek l mm [108].

W celu oznaczenia tzw. ogólnej zawartości poszczególnych pierwiastków w glebie zastosowano metodę mineralizacji gleby stężonym 65% HNO_3 (V) cz.d.a. na gorąco według Ostrowskiej [108] w modyfikacji Katedry i Zakładu Toksykologii według następującej procedury: naważki gleby w ilości l g z dokładnością do 0,01 mg umieszczono w krystalizatorach i zadano 5 cm^3 65% HNO_3 (V) (Supra pure Merck'a), nakryto szkiełkiem zegarkowym i wstawiono do łaźni wodnej (90 - 95°C) na okres godziny. Po tym czasie zawartość krystalizatora ostrożnie odparowywano do sucha.

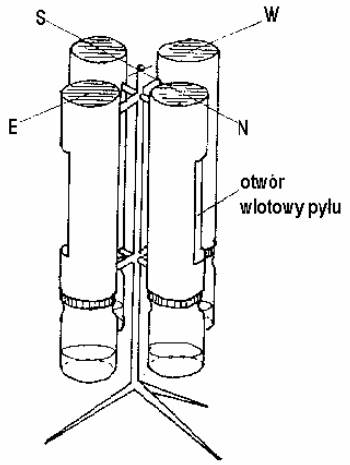
Po przestudzeniu suchej pozostałości dodano 10 cm^3 roztworu HNO_3 (V) w stosunku 1:1 i ponownie ogrzewano pod przykryciem przez godzinę. Zawartość krystalizatora przesączono na gorąco przez sączek ilościowy o średniej szybkości sączenia do kolb miarowych o poj. 50 cm^3 przemywając osad wielokrotnie za pomocą gorącego 1% $HN0_3$ (V). Po przestudzeniu uzupełniono wodą redestylowaną do kreski.

8.1.2 Opad kierunkowy pyłu z czterech kierunków geograficznych (s, n, w, e)

Emisję strumienia pyłu z czterech kierunków geograficznych: południa, północy, zachodu i wschodu ustalono za pomocą pyłomierza kierunkowego specjalnej konstrukcji [109]. Próby pobierano w okresie od 2002 - 2006 r. w sposób ciągły, w odstępach jednomiesięcznych.

Kolejno uzyskane zawiesiny sączono na sączkach bibułowych typu Whatman 1 w celu oddzielenia frakcji rozpuszczalnej badanych metali od frakcji nierozpuszczalnej. Następnie sączki suszono, ważono i spopielano w piecu muflowym w temperaturze 420°C i poddawano mineralizacji na mokro 5 cm 65% HNO_3 (V) (Supra pure firmy Merck). Po odparowaniu do sucha osad rozpuszczano w 5 cm^3 65% HNO_3 (V) i przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o pój. 25 cm^3 uzupełniając wodą redestylowaną do kreski.

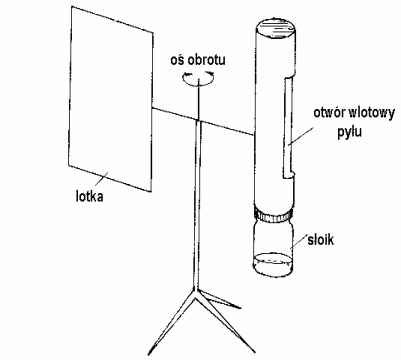
Przesącz znajdujący się w uprzednio zważonych krystalizatorach, odparowywano do sucha pod lampami promiennikowymi i ponownie ważono w celu uzyskania masy pyłu rozpuszczalnego w wodzie. Uzyskany osad rozpuszczano w 5 cm^3 65% HNO_3 (V) i przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o poj. 25 cm^3, uzupełniając wodą redestylowaną do kreski.



Ryc. 10 Pyłomierz kierunkowy [109]

8.1.3 Opad kierunkowy pyłu zgodny z „różą wiatrów”

Strumień pyłów przemieszczających się w sposób wypadkowy zgodnie z kierunkiem wiatrów ustalono przy użyciu pyłomierza ruchomego specjalnej konstrukcji [109]. Próby pobierano w latach 2002 do 2006 r. w sposób ciągły, w odstępach jednomiesięcznych. Preparatyka prób przeprowadzona została tak, jak w przypadku opadu całkowitego z czterech kierunków geograficznych.



Ryc. 11 Pyłomierz ruchomy [109]

8.1.4 Opad całkowity pyłu (kuweta)

Całkowity opad zbierano w latach 2002-2006 w odstępach jednomiesięcznych do kuwet o wymiarach 27 x 27 cm, które umieszczone były na poziomie gruntu. Kuwety zostały wypełnione 1000 cm^3 wody redestylowanej, a w okresie zimowym metanolem. Preparatyka prób przeprowadzona została tak jak w przypadku opadu całkowitego z czterech kierunków geograficznych (pkt 12.1.4).

8.1.5 Opad śniegu

Poboru materiału dokonywano w poszczególnych miejscowościach, po każdym obfitym opadzie śniegu w okresie zimowym od 2002 do 2004 roku. Preparatyka prób przeprowadzona została tak, jak w przypadku opadu całkowitego z czterech kierunków geograficznych.

8.1.6 Rośliny

Poboru roślin do badań dokonano po pełnym okresie wegetacyjnym w latach 2002-2006 z następujących stanowisk: Tworóg, Zbrosławice, Boruszowice, Strzybnica, Rybna (Ryc.28). Zebrano następujące gatunki:

1. BABKA LANCETOWATA - Plantago lanceolata L.
2. BLEKOT POLNY - Aethusa cynapium subsp.agrestis
3. BYLICA PIOŁUN -Artemisia absinthium L.
4. BYLICA POSPOLITA -Artemisia vulgaris L.
5. CHRZAN POSPOLITY – Armora cia rusticana
6. DZIEWANNA FIOLETOWA - Verbascum phoeniceum L.
7. DZIEWANNA WIELKOKWIATOWA - Yerbascum demiflorum
8. DZIURAWIEC ZWYCZAJNY - Hypericum perforatum L.
9. GLISTNIK JASKÓŁCZE ZIELE - Chelidonium majus L.
10. JASKIER POLNY -Ranunculus arvensis L.
11. KOMOSA BIAŁA - Chenopodium album L.
12. KONICZYNA BIAŁA - Trifolium repens L.
13. MARCHEW ZWYCZAJNA - Daucus carota L.
14. MNISZEK POSPOLITY - Taraxacum offlcinale
15. NERECZNICA SAMCZA - Dryopteris fllix-mas L.
16. NAWŁOĆ POSPOLITA - Solidago virgaurea L.S.S.
17. OSET NASTROSZONY - Carduus acanthoides L.
18. PODBIAŁ POSPOLITY - Tussilago farfara L.
19. POKRZYWA ZWYCZAJNA - Urtica dioica L.
20. PRZYTULIA WŁAŚCIWA - Galium verum L.
21. RUMIANEK BEZPROMIENIOWY - Chamomilla sauveolem
22. SŁONECZNIK BULWIASTY - Helianthus tuberosus L.
23. TASZNIK POSPOLITY - Capsella bursa-pastom L.

Zebrane próby roślin rozdzielono na poszczególne części morfologiczne (kwiaty, łodygę, liście i korzeń), dokładnie myto i suszono powietrznie, a następnie dosuszano w

suszarce w temperaturze do 60 ± 2°C. Otrzymane w ten sposób surowce roślinne rozdrabniano w moździerzu agatowym. Z tak przygotowanego materiału odważono na wadze analitycznej około l g surowca roślinnego i poddano mineralizacji na mokro za pomocą dodawania 5 cm^3 stężonego, spektralnie czystego HNO_3 (V) (Supra pure firmy Merck) i pozostawiono na 24 godziny.

Następnie ogrzewano na łaźni piaskowej do całkowitego roztworzenia. Po ostudzeniu do próbek dodano 1 cm^3 $HClO_4$ i 5 cm^3 H_2O_2. Czynność tę powtarzano do uzyskania klarownego roztworu. Mineralizat następnie przeniesiono ilościowo do kolbek miarowych o pojemności 25 cm^3 i uzupełniano wodą redestylowaną do kreski.

8.2 Metody

8.2.1 Sekwencyjna ekstrakcja metali z gleby

Analiza specjacyjna dotyczyła próbek gleb pochodzących z obszarów o dużym zanieczyszczeniu powietrza. Do analizy sekwencyjnego wymywania metali zastosowano metodę Rudd'a [96]. Oddzielną naważkę 1 g gleby zadawano kolejno roztworami następujących odczynników: 1M KNO_3, 0,5M KF, 0,1M $Na_4P_2O_7$, 0,1M EDTA oraz 6M HNO_3, w proporcji 1:40. Próby gleb traktowano poszczególnymi roztworami przez okres 24 godzin w temperaturze pokojowej. Po odwirowaniu ekstrakt przeznaczono do analizy na zawartość metali, natomiast osad przepłukiwano wodą redestylowaną i przeznaczono do dalszej ekstrakcji. Otrzymane ekstrakty zakwaszano stężonym HNO_3 (V).

Zastosowane ekstrahenty pozwoliły na wyodrębnienie metali ciężkich w formie wymiennej (1M KNO_3), zaadsorbowanej (0,5M KF), związanej z materią organiczną (0,1M $Na_4P_2O_7$) i węglanami (0,1M EDTA) i siaczkami (6M HNO_3 (V)).

8.2.2 Oznaczenie zawartości metali ciężkich

Zawartość metali ciężkich w badanych próbkach oznaczano metodą płomieniowej atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (ASA), za pomocą spektrofotometru Pye Unicam SP-9 firmy Philips. Oznaczenia wykonano w Katedrze i Zakładzie Toksykologii Wydziału Farmaceutycznego Śląskiego Uniwersytetu Medycznego w Sosnowcu.

W metodzie ASA wykorzystuje się zjawisko absorpcji przez metale, przeprowadzone w stan gazu atomowego, charakterystycznych dla nich linii rezonansowych, emitowanych przez źródło promieniowania.

Ryc. 7 Schemat blokowy spektrofotometru [110]

Źródła promieniowania powinny emitować stabilne i bardzo intensywne promieniowanie o długości fali odpowiadającej jak największej linii rezonansowej oznaczanego pierwiastka. Do źródeł takiego promieniowania należą lampy wyładowcze z katodą wnękową. Dodatnie jony gazu wypełniającego lampę bombardują katodę zbudowaną z metalu, którego promieniowanie o charakterystycznych liniach katoda ma emitować. Jony te wybijają z katody atomy metalu, które w stanie gazowym ulegają wzbudzeniu i emitują promieniowanie.

Atomizery – dokonuje się w nich dysocjacja termiczna związków oznaczanego pierwiastka. W badaniach korzystano z atomizera płomieniowego, gdzie analizowaną substancją był roztwór. Najpierw jest on poddawany nebulizacji, czyli rozproszeniu w mgiełkę i doprowadzeniu jej w sposób jednorodny do płomienia. Następny etap to atomizacja w płomieniu palnika. Wydajność dysocjacji termicznej rośnie wykładniczo ze wzrostem temperatury - dla pierwiastków, które tworzą w płomieniu trwałe tlenki. Dla miedzi warunki oznaczeń były następujące:

- długość fali [nm] - 422,7
- szczelina [nm] - 0,2-0,5
- czułość [nm] – 0,035 [112].

Podstawą oznaczeń ilościowych metodą ASA jest fakt, że wielkość absorpcji promieniowania zależy od liczby wolnych atomów w środowisku absorpcyjnym, a liczba ta zależy od całkowitego stężenia pierwiastka w próbce [110]. Obliczenia zawartości metalu (C) w materiale badanym dokonano za pomocą wzoru:

$$C \equiv \frac{c \cdot V}{M} \qquad [\mu g/g]$$

w którym:

c- stężenie danego Me^{n+} w próbce [µg/g],

V- całkowita objętość mineralizatu [cm^3],

M- naważka [g].

Wyniki oznaczeń podlegały ocenie dokładności opartej na programach interkalibracyjnych przeprowadzonych z Zakładem Monitoringu Środowiskowego Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach. W przypadku prób gleby zastosowano jako wzorzec materiał referencyjny CRM 277 (BCR), natomiast dla roślin: CTA-VTL-2(ICH i TJ). Oznaczenia miedzi w badanych próbach środowiskowych wykonano z dokładnością 0,01 [µg/g], a precyzja oznaczenia wynosiła: 2,8 % dla roślin, 4,3 % dla gleby oraz 2,5 % dla opadu całkowitego. Krzywe wzorcowe oraz badanie stopnia odzysku wykonano w oparciu o roztwory wzorcowe spektralnie czyste firmy WZORMAT. Odzysk wynosił 97 %.

8.3 Charakterystyka statystyczna

W celu wykonania obliczeń statystycznych zastosowano program Microsoft Excel oraz Statistica 8.

Najpierw analizowano normalność rozkładu uzyskanych wyników badań, do której wykorzystano test W Shapiro-Wilka. Ze względu na fakt, iż rozkład zawartości metali w znacznej części badanych grup odbiegał od normalnego, obok wartości średniej arytmetycznej oraz odchylenia standardowego, obliczono także wartość średniej geometrycznej, zawartość odpowiadającą 10 i 90 percentylowi a także, podstawowe mierniki asymetrii opisujące rozkład wartości średniej, tj. współczynnik skośności i kurtoza [141, 142].

Charakterystyka statystyczna miedzi została scharakteryzowana przez następujące wielkości:

- *średnia arytmetyczna* - suma wartości wszystkich jednostek zbiorowości statystycznej, podzielona przez liczebność tej zbiorowości (tj. liczbę tych jednostek),
- *średnia geometryczna* - pierwiastek N-tego stopnia z iloczynu wszystkich N wartości cechy,
- *mediana* – taka wartość cechy, że co najmniej połowa jednostek przyjmuje wartości nie większe od niej i co najmniej połowa wartości nie mniejsze,
- *wariancja* – suma kwadratów odchyleń wartości cechy od średniej podzielona przez n-1,
- *odchylenie standardowe* – pierwiastek drugiego stopnia z wariancji,
- *minimum* – najmniejsza zaobserwowana wartość cechy,
- *maksimum* - największa zaobserwowana wartość cechy,
- *percentyl 10* - taka wartość cechy, że co najmniej 10 % wyników analiz przyjmuje wartości nie większe od niej i co najmniej 90 % wyników analiz wartości nie mniejsze,
- *percentyl 95* - taka wartość cechy, że co najmniej 95 % wyników analiz przyjmuje wartości nie większe od niej i co najmniej 5 % wyników analiz wartości nie mniejsze,
- *współczynnik asymetrii* (skośność) czyli klasyczna miara rozkładu, współczynnik asymetrii równy zeru wskazuje na symetrię rozkładu cechy (wartość dodatnia oznacza asymetrię prawostronną, wartość ujemna zaś asymetrie lewostronną),

- *współczynnik ekscesu* – miara kurtozy, jest miarą skupienia poszczególnych obserwacji wokół średniej. Im większa wartość współczynnika tym bardziej wysmukła krzywa liczebności i większa koncentracja wartości cech wokół średniej,

Testowanie zmienności statystycznej różnic pomiędzy grupami przeprowadzono za pomocą testów parametrycznych dla rozkładów normalnych (określonych testem T-Studenta), natomiast w przypadku różnych wariancji dla dwóch grup test Cochrana – Coxsa. Jeżeli rozkłady nie spełniały warunku rozkładu normalnego stosowano testy nieparametryczne [141].

Za znamienne statystycznie przyjmowano hipotezy o 95% prawdopodobieństwie, co odpowiadało współczynnikowi prawdopodobieństwa α mniejszemu od 0,05 [141].

9 Wyniki

9.1.1 Statystyczna zawartość miedzi w glebie

Dynamikę zmian występowania miedzi w glebie w latach 2002-2005 przedstawiono na Ryc. 12, natomiast w ujęciu obszarowym na Ryc. 13. Więcej szczegółów obrazujących statystyczne występowanie miedzi na przestrzeni lat 2002-2005 przedstawiono w Tab. 5 a w ujęciu obszarowym w Tab.: 6, 7 i 9.

Z kolei w okresie wegetacyjnym występowanie miedzi w glebie w latach 2002-2006 przedstawiają dane zestawione w Tab. 8 oraz Tab. 9. Tłowa zawartość miedzi, którą opisuje zawartość odpowiadająca 10 percentylowi, utrzymuje się na podobnym poziomie zarówno w okresie wiosennym jak i jesiennym, przy czym można wnioskować, iż pora roku nie ma wpływu na tłową zawartość miedzi w glebie (10 percentyl). Częstość występowania miedzi w glebie spełnia rozkład normalny prawostronnie rozwinięty lub bardzo przypominający rozkład normalny Gausa.

Uzupełnieniem przedstawionej charakterystyki statystycznej są dane opisujące zmiany obszarowe występowania miedzi na początku i na końcu okresu wegetacyjnego – Tab. 9.

Z porównania danych - Tab. 6 i Tab. 7 oraz Tab. 9 wynika, że najbardziej obciążonym środowiskiem przyrodniczym jest Strzybnica, zawartość odpowiadająca średniej geometrycznej wynosi nawet 528,03 μg/g w roku 2002 (Tab. 6) a na przestrzeni lat 2002-2006 (Tab.9) największa jest jesienią i wynosi 477,62 μg/g. Jest to ponad 10 krotnie więcej w porównaniu do wyników charakteryzujących miejscowości Boruszowice i Rybna.

Najbardziej prawdopodobny statystycznie zakres zmian zawartości miedzi w glebie w latach 2002-2005 był następujący: 2002 r. od 48,8 μg/g do 192,90 μg/g,
2003 r. od 83,7 μg/g do 367,26 μg/g,
2004 r. od 36,51 μg/g do 489,61 μg/g,
2005 r. od 27,36 μg/g do 617,97 μg/g.

9.1.2 Chemiczne formy występowania miedzi w glebie

Na całkowitą zawartość metali ciężkich w glebie składają się wszystkie występujące w niej formy chemiczne poszczególnych pierwiastków. W celu dokonania oceny potencjalnego znaczenia zanieczyszczenia gleby konieczne jest wykorzystanie w tym celu analizy specjacyjnej, gdyż poszczególne chemiczne formy występowania danego metalu wpływają na sposób i stopień kumulacji oraz toksyczność względem organizmów żywych [149].

Heterogeniczny układ gleby umożliwia występowanie pierwiastków śladowych w formie wymiennej, zaadsorbowanej, połączeń organicznych, węglanów i innych związków chemicznych jak siarczki czy tlenki. Przedmiotem zainteresowania są formy bezpośrednio biodostępne (wymienna i zaadsorbowana), oraz potencjalnie biodostępne (węglany i połączenia organiczne) – Tab. od 10 do 13.

Najbardziej prawdopodobny statystycznie zakres zmian zawartości miedzi w formach biodostępnych wynosi od 3,46 μg/g do 94,35 μg/g, natomiast w formach potencjalnie biodostępnych od 0,57 do 161,69 μg/g.

Tłowe zawartości miedzi (10 percentyl) w ujęciu obszarowym wahają się w niewielkim stopniu i mieszczą się one w granicach od 0,07 μg/g w Zbrosławicach, Boruszowicach i Tworogu (węglany) do 11,74 μg/g w Strzybnicy - 11,20 μg/g w Boruszowicach – 9,67 μg/g w Tworogu (forma wymienna) - podobną tendencję obserwuje się w latach 2002-2005 (Tab. 10 oraz 11).

Dane zamieszczone w Tab. 10 oraz 11 wskazują, że ilość potencjalnie biodostępnych form dla rośliny jest dwukrotnie mniejsza w porównaniu z ilością bezpośrednio biodostępnych form, jednak może być w każdej chwili ona uruchomiona w przypadku wystąpienia opadów kwaśnych deszczy.

Z prezentowanych danych (Tab. 12 oraz 13) wynika, iż w Strzybnicy największą zawartość miedzi w glebie, odpowiadającą średniej geometrycznej, mają formy potencjalnie biodostępne (187,00 μg/g – węglany, 135,93 μg/g – połączenia organiczne) natomiast w Tworogu formy biodostępne bezpośrednio (124,88 μg/g – forma wymienna). Ciekawy jest również wynik określający zawartość miedzi na poziomie 550,97 μg/g w formie wymiennej w lecie 2003 roku – co potwierdzają dane zawarte w Tab. 13.

Zróżnicowanie obszarowe, jako rezultat wpływu permanentnej imisji miedzi na badanym obszarze, skutkuje ilością odpowiednich chemicznych form występowania Cu, przykładem może być porównanie średnich geometrycznych oraz zawartości odpowiednio 10 i 95 percentyla. Wartości te są dobrą ilustracją charakterystyki statystycznej występowania związków miedzi w glebie. Zobrazowano je na Ryc. od 17 do 20. Szczegółowym uzupełnieniem prezentowanych rycin są dane zawarte w Tab. 13.

Ze względu na fakt, iż charakterystykę statystyczną występowania Cu w glebie oparto na wynikach analiz wykonanych na postawie metody Ostrowskiej [108], natomiast badając formy specjacyjne gleby zastosowano metodę Rudd'a [96], nie można porównywać zawartości miedzi w formach specjacyjnych gleby do jej ogólnej zawartości w glebie.

Niezależnie od okresu badań utrzymują się dostrzeżone ogólne proporcje sumy zawartości formy wymiennej i zaadsorbowanej był zawsze większy w porównaniu do sumy połączeń organicznych i węglanów. I tak suma form biodostępnych wynosi 22,02 μg/g, natomiast form potencjalnie biodostępnych 7,94 μg/g. W rozbiciu na poszczególne lata sytuacja przedstawia się podobnie. W 2002 r. suma form bezpośrednio biodostępnych wynosiła około 17,8 μg/g a w roku 2003 r. - 77,73 μg/g, a w potencjalnie biodostępnych formach około 5,6 μg/g w 2002 roku i 10,95 μg/g w 2003 roku.

Podsumowując, zawartość miedzi w formach biodostępnych jest na ogół dwa do trzech razy większa niż w formach potencjalnie biodostępnych. Nie możemy jednak zapomnieć, iż w przypadku wystąpienia kwaśnych deszczy, obniżających pH gleby uwolnienie takiej ilości miedzi może wpłynąć w znaczny sposób na zawartość jej w glebie, a co za tym idzie również w roślinach.

Tym bardziej zatrważające są wyniki ze Strzybnicy, gdzie formy potencjalnie biodostępne są do 20 razy większe.

9.1.3 Występowanie miedzi w opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) oraz całkowitym (kuweta)

Kolejnymi zasobami związków miedzi w środowisku przyrodniczym, i co trzeba podkreślić dotąd nie badanymi, są strumień związków miedzi z wybranych kierunków geograficznych (Tab. 14 - 16) oraz całkowity strumień określony jako opad całkowity (Tab. 18-23). W każdym przypadku dokonano specjacji na formę rozpuszczalną i nierozpuszczalną związków miedzi.

Strumień związków miedzi z czterech podstawowych kierunków geograficznych oraz strumień całkowity opisano za pomocą zawartości odpowiadającej średniej arytmetycznej, średniej geometrycznej, 10 i 95 percentyla oraz obserwowanych zakresów zmian. Z kolei zmienność występowania opisują stałe częstości występowania. Strumień miedzi różni się ze względu na kierunek napływu i miejsce poboru. Badany obszar podlega również wpływom innych źródeł przemysłowych, jako wynik zawracania zanieczyszczonych mas powietrza na tereny przeciwzawietrzne.

Na ogół strumień związków miedzi badany zarówno w pyłomierzu ruchomym jak i stałym posiada bardzo wyrównane wartości wynoszące ok. 260 μg/g (Tab. 14).

Najbardziej prawdopodobny statystycznie zakres zmian zawartości miedzi był bardzo zbliżony zarówno w przypadku imisji wypadkowej jak i kierunkowej. Zwrócić należy jednak uwagę na dane z roku 2003, w którym stwierdzono największe zakresy (Tab. 15 i 16) zarówno w formie nierozpuszczalnej jak i rozpuszczalnej w analizowanym roku. Ma to swoje potwierdzenie wynikami dla gleby (Tab. 5) Podobną sytuację ilustrują wykresy (Ryc. 11-13), gdzie zarówno wartości stanowiące tło (10 percentyl) jak i średnia geometryczna oraz wartości incydentalne (95 percentyl) osiągają największe wartości w stosunku do lat 2004 i 2005. Szczegółowym uzupełnieniem prezentowanych rycin są dane zawarte w Tab. 17.

Podobną zależność zauważyć można analizując formę nierozpuszczalną (Tab.15) i rozpuszczalną (Tab. 16) miedzi w latach 2002-2006. Tu również zawartość miedzi odpowiadająca średniej geometrycznej w roku 2003 osiągała wartości największe.

Dla podłoża (gleby) najistotniejsze znaczenie posiada strumień całkowity określony przede wszystkim za pomocą pyłomierzy. Opad całkowity zebrany za pomocą pyłomierza kierunkowego oddaje dynamikę warunków zmian zawartości miedzi, co w dużej mierze będzie zależało od składu frakcyjnego pyłów zawieszonych, jak i zawartości miedzi w poszczególnych frakcjach, bowiem bardzo rzadko obserwuje się pionowy kierunek sedymentacji [109].

Na przykładzie danych zawartych w tabeli (Tab. 18), zilustrowanych na rycinie Ryc. 25 przedstawiono imisję całkowitą w Rybnej. Okazało się, że największy opad miedzi występuje w miesiącach od czerwca do sierpnia, co znajduje potwierdzenie w zawartości tego pierwiastka w glebie (Tab. 8).

O dużym znaczeniu w procesie wzbogacania warstwy powierzchniowej gleby w miedź świadczy całkowity strumień związków Cu w formie rozpuszczalnej, jednakże zarówno w opadzie całkowitym (Tab. 19 i 20) jak i imisji kierunkowej (Tab. 15 i 16) każdorazowo obserwuje się nieznaczne większą zawartość miedzi w formie nierozpuszczalnej.

Natomiast, jeżeli wziąć pod uwagę kierunki geograficzne to forma rozpuszczalna miedzi osiąga większe wartości z kierunków zachodniego i północnego, natomiast forma nierozpuszczalna z kierunku wschodniego i południowego. Oznacza to, że pomimo przeważających w Polsce wiatrów północno zachodnich na analizowane tereny nawiewana jest duża ilość miedzi w formie nierozpuszczalnej od strony huty „Miasteczko Śląskie" oraz Tarnowskich Gór.

Z porównania wynika (Tab. 23 i 24), że mobilne chemicznie formy miedzi w pyle stanowią mniejszą część w całkowitej zawartości miedzi, która jest niedostępna dla roślin, ponieważ może być wbudowana w różne struktury krystaliczne lub związki chemiczne.

Nadmienić należy, że badanie imisji kierunkowej prowadzono w latach 2002-2006, stąd podane wartości tłowe odpowiadające 10 percentylowi i incydentalne odpowiadające 95 percentylowi można przyjąć jako lokalny układ odniesienia zmian wielkości imisji na poszczególnych stanowiskach.

Duże znaczenie ma również tutaj sposób poboru prób, który w przypadku pyłomierza ruchomego jednoznacznie nawiązuje do obserwowanej „róży wiatrów", która z kolei lepiej determinuje wielkość imisji kierunkowej w porównaniu do wykonywanych przez Wojewódzką Stację Sanitarno-Epidemiologiczną (słoje Weck'a) [109].

9.1.4 Charakterystyka statystyczna zawartości miedzi w śniegu

Omówienie tego zagadnienia oparto na wynikach przedstawionych w Tab. 24, na podstawie których wynika, iż zawartość Cu w poszczególnych miejscowościach w śniegu zebranym raz w miesiącu (w okresie zimowym) w latach 2002-2004 plasuje się na podobnym poziomie wynoszącym od 200,69 μg/g w Zbrosławicach (najdalej od punktowego źródła emisji) do 468,87 μg/g w Strzybnicy.

Należy zwrócić uwagę, że podobnie jak w przypadku występowania Cu w opadzie całkowitym, większa jest ilość tego pierwiastka w formie nierozpuszczalnej, czyli niebiodostępnej.

9.1.5 Występowanie miedzi w roślinach

Wśród czynników decydujących o stopniu i miejscu kumulacji jonu danego metalu w roślinie, istotne znaczenie mają: gatunek, odmiana, część morfologiczna, interakcje miedzy jonami metali, warunki siedliskowo-glebowe, okres wegetacji a także mechanizmy transportu danego metalu i jego specyficzne właściwości fizjologiczne.

Jeżeli brać pod uwagę gatunek rośliny to największą zawartość miedzi (Tab. 25 oraz Ryc. 29) odnotowano dla babki lancetowatej *(Plantago lanceolata L.)* 95,5 μg/g, podbiału pospolitego *(Tussilago farfara L.)* 94,88 μg/g i pokrzywy zwyczajnej *(Urtica dioica L.)* 75,12 μg/g. Zawartość miedzi dla pozostałych gatunków roślin plasuje się na podobnym poziomie od 5,80 μg/g w przytulii właściwej (*Galium verum L.*) do 19,24 μg/g w mniszku pospolitym (*Taraxacum offlcinale*).

Niestety ze względu na brak możliwości zebrania odpowiedniej ilości materiału do badań, która spełniałaby kryterium reprezentatywności (n>7), nie możemy dalej analizować dotychczasowych wyników niektórych roślin: babki lancetowatej jak i poodbiału pospolitego.

Jeżeli brać pod uwagę zawartość miedzi, odpowiadającą średniej geometrycznej, w poszczególnych częściach morfologicznych roślin zebranych na badanym terenie (Rybna, Zbrosławice, Boruszowice, Tworóg, Strzybnica), co przedstawiono ogólnie w Tab. 26, oraz w poszczególnych roślinach (Tab. od 27 do 30 oraz Ryc. 30), nasuwa się następujące spostrzeżenie, iż największa zawartość miedzi występuje w korzeniach roślin, natomiast najmniejsza w ich łodydze. Oznacza to, że miedź najbardziej kumuluje się w korzeniach a łodyga służy jedynie jako miejsce transportu tego pierwiastka do kolejnych części morfologicznych rośliny (liść, kwiat). Potwierdza to również zawartość miedzi odpowiadająca 90 percentylowi określająca incydentalne zawartości metali w poszczególnych częściach morfologicznych roślin.

Analizując charakterystykę statystyczną występowania Cu w roślinach w ujęciu obszarowym (Tab. 31 oraz Ryc. 31) zauważono, że za wyjątkiem Tworogu, gdzie średnia geometryczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty „Miasteczko Śląskie" wynosi 20,00 μg/g (tam również wartość tłowa i incydentalna jest większa), w pozostałych miejscowościach zawartość Cu jest bardzo wyrównana i wynosi ok. 12,4 μg/g.

Analizując Tab. 80 pod względem zawartości miedzi w roślinach dodatkowo można stwierdzić, iż wysoką wartość odpowiadającą stężeniu miedzi zawierają również rośliny rosnące na terenie Strzybnicy jak i w samym Miasteczku Śląskim oraz Żyglinie.

Ogólne tendencje zmian zawartości miedzi w 23 gatunkach roślin przedstawiono wybiórczo w oparciu o charakterystykę 4 gatunków roślin. Są nimi: mniszek pospolity *(Taraxacum offlcinale*), pokrzywa zwyczajna *(Urtica dioica L.),* nawłoć pospolita *(Solidago virgaurea L.S.S.),* bylica piołun *(Artemisia absinthium L.).* Ilustracją poziomu zawartości miedzi w wymienionych roślinach zarówno w ujęciu obszarowym jak i w podziale na poszczególne części morfologiczne są wyniki przedstawione w Tab. 32 do 39 jak i na Ryc. od 32 do 36.

Na uwagę zasługują zdolności kumulacyjne mniszka pospolitego *(Taraxacum offlcinale*) oraz bylicy piołun *(Artemisia absinthium L.),* co określa te rośliny jako dobre bioindykatory jonów miedzi. Biorąc pod uwagę bylicę piołun *(Urtica dioica L.)* zauważmy, iż Cu występuje tu w największych ilościach w korzeniu i kwiatach a pozostałe części morfologiczne nie posiadają zasadniczych zdolności kumulacyjnych (Tab. 36). Podobną zależność obserwujemy w przypadku nawłoci pospolitej *(Solidago virgaurea L.S.S.)* (Tab. 38) oraz mniszka pospolitego *(Taraxacum offlcinale*) (Tab. 39).

W pokrzywie zwyczajnej *(Urtica dioica L.)* jony miedzi kumulowane są w nieco inny sposób. Najwięcej miedzi znajduje się w korzeniu rośliny, natomiast najmniej tego pierwiaska znajduje się w kwiatach (Tab. 37).

Biorąc pod uwagę zmianę przeciętnej zawartości miedzi w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin (Tab. 40 oraz Ryc. 37) można zauważyć, że zawartość miedzi rozkłada się równomiernie. Wyjątek stanowi odcinek 20-40 cm (7,84 μg/g).

Porównanie charakterystyk statystycznych występowania miedzi w roślinach z siedlisk na poszczególnych obszarach nie pozwala wskazać jednoznacznie na okresowe uporządkowanie jako rezultat długookresowej imisji tego pierwiastka do gleby i stopniowe jego uwalnianie (wraz ze zmianą pH gleby).

Niewątpliwie sposób występowania Cu jako rezultat charakterystycznego składu geochemicznego podłoża, decydującym o składzie mineralnym gleby, zależy od jego rzeczywistej migracji do warstwy ornej i rzeczywistej migracji związków Cu wymywanych w przyziemnej warstwie powietrza do gleby oraz właściwości sorpcyjnych gleby i potencjalnych interakcji między pierwiastami decydują. Ostateczną, aczkolwiek zmienną zawartość miedzi w glebie powoduje pośrednio odpowiednią kumulację w roślinach. Co więcej możliwe są także zmiany w biodostępności wybranych chemicznych form występowania Cu.

W świetle tych założeń zasadne jest podejmowanie badań oceniających charakter współwystępowania związków miedzi z innymi metalami zarówno w glebie jak i w jej

formach specjacyjnych, w opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) oraz całkowitym (kuweta), w śniegu w formie rozpuszczalnej R i nierozpuszczalnej N w ujęciu obszarowym oraz w roślinach.

9.2 Współwystępowanie miedzi z innymi metalami

Dwie zmienne mogą być powiązane zależnością funkcyjną lub zależnością statystyczną (korelacyjną). Związek funkcyjny cechuje się tym, iż każdej wartości jednej zmiennej niezależnej (X) odpowiada tylko jedna, jednoznacznie określona wartość zmiennej zależnej (Y). W analizie korelacji obie zmienne traktowane są jednakowo, bez wyróżniania zmiennej zależnej i niezależnej. Korelacja między X i Y jest taka sama, jak między Y i X i mówi nam ona, na ile obie zmienne zmieniają się równocześnie w sposób liniowy.

W rachunku korelacyjnym chodzi o kwantyfikację wzajemnych powiązań korelacyjnych tych zmiennych, przez co można zrozumieć:

- liczbowe potwierdzenie występowania korelacji (współzależności) obserwowanych zmiennych, a zwłaszcza ocenę statystycznej istotności tego związku,
- w przypadku istotnych powiązań korelacyjnych, określenie siły korelacji przez określenie jej miary (skalara),
- w przypadku istotnych powiązań korelacyjnych, wskazanie kierunku korelacji obserwowanych zmiennych. Należy zauważyć, iż rozróżniamy współzależność dodatnią i ujemną ale również współzależność o kierunku zmiennym
- w przypadku istotnych powiązań korelacyjnych, określenie kształtu korelacji obserwowanych zmiennych, z wyróżnieniem przypadku współzależności liniowej oraz krzywoliniowej [144].

Gdy w prostokątnym układzie współrzędnych na osi odciętych zaznaczamy wartości jednej zmiennej, a na osi rzędnych - wartości drugiej zmiennej,, to punkty odpowiadające poszczególnym wartościom cech tworzą korelacyjny wykres rozrzutu.

Rzadko się zdarza, że zaznaczone punkty leżą dokładnie na linii prostej (pełna korelacja); częściej spotykana konfiguracja składa się z wielu zaznaczonych punktów leżących mniej więcej wzdłuż konkretnej krzywej (najczęściej linii prostej). Gdy korelacja staje się coraz słabsza, wówczas punkty zaczynają się rozpraszać i przesuwać, tworząc w pewnym momencie bezkształtną chmurę punktów (brak korelacji). Korelacja dodatnia występuje wtedy, gdy wzrostowi wartości jednej zmiennej odpowiada wzrost średnich wartości drugiej zmiennej. Korelacja ujemna występuje wtedy, gdy wzrostowi wartości jednej zmiennej odpowiada spadek średnich wartości drugiej zmiennej.

Siłę współzależności dwóch zmiennych można wyrazić liczbowo za pomocą wielu mierników. Najbardziej popularny jest współczynnik korelacji liniowej Pearson'a, przyjmujący wartości z przedziału [-1, 1]. Wyliczamy go wówczas, gdy obie zmienne są mierzalne i mają rozkład zbliżony do normalnego, a zależność jest prostoliniowa (stąd nazwa). Przy interpretacji współczynnika korelacji liniowej Pearson'a należy, więc pamiętać, że wartość współczynnika bliska zeru nie zawsze oznacza brak zależności, a jedynie brak zależności liniowej.

Znak współczynnika korelacji informuje nas o kierunku korelacji, natomiast jego bezwzględna wartość - o sile związku. Im wartość bezwzględna współczynnika korelacji jest bliższa jedności, tym zależność korelacyjna między zmiennymi jest silniejsza. Gdy r = I1I, to zależność korelacyjna przechodzi w zależność funkcyjną (funkcja liniowa).

W analizie statystycznej, w rozważaniach środowiskowych zwykle przyjmuje się następującą skalę:

r = 0 zmienne nie są skorelowane

0 - 0,1 korelacja nikła,

0,1 - 0,3 korelacja słaba,

0,3 - 0,5 korelacja przeciętna,

0,5 - 0,7 korelacja wysoka,

0,7 - 0,9 korelacja bardzo wysoka,

0,9 - 1 korelacja prawie pełna. *(przedstawiona skala jest umowna)*

W celu określenia współczynnika korelacji należy dokonać weryfikacji hipotezy zerowej, która pomoże nam w ocenie, czy istniejąca zależność między X i Y w próbie jest tylko przypadkowa, czy też jest prawidłowością w populacji. Dlatego test istotności współczynnika korelacji Pearson'a spotykamy we wszystkich pakietach statystycznych [148].

W wielu badaniach nie da się jednak zastosować klasycznego współczynnika korelacji lub daje on nieistotne wyniki ze względu na nadmiar obserwacji odstających. Korelacja rang Spearman'a jest w statystyce jedną z nieparametrycznych miar monotonicznej zależności statystycznej między zmiennymi losowymi. Zdefiniował on swój współczynnik jako zwykły współczynnik korelacji Pearson'a, liczony dla rang zmiennych (stąd nazwa współczynnik korelacji rang). Obecnie stosowanych jest kilka jego wersji, nieznacznie różniących się od siebie. Ich wartości są identyczne w przypadku, gdy obserwacje każdej zmiennej w próbie nie powtarzają się [160].

W ramach badań nad współwystępowaniem Cu z wybranymi metalami w glebie i jej formach specjacyjnych, opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) i całkowitym

(kuweta) w śniegu oraz roślinach zastosowano współczynnik korelacji Pearson'a w przypadku rozkładu normalnego oraz współczynnik korelacji rang Spearman'a w przypadku rozkładu nie spełniającego warunku normalności (rozkład asymetryczny) [142].

W przypadku, gdy współczynnik korelacji $r \geq 0{,}30$ to korelacje występują z prawdopodobieństwem 95 %, natomiast, gdy $r \geq 0{,}50$ to korelacje występują z prawdopodobieństwem 98 %, a gdy $r \geq 0{,}70$ to mamy współzależności o prawdopodobieństwie występowania bliskie 100 %.

9.2.1 Formy specjacyjne miedzi w glebie

Ilustracją zagadnienia współwystępowania jonów miedzi z innymi jonami metali w glebie oraz jej poszczególnych formach chemicznych są dane przedstawione w Tab. 41 - 46. Współczynnik korelacji miedzi z poszczególnymi pierwiastkami w latach 2002-2005 (Tab. 41) był wprost proporcjonalny dla kadmu, niklu, co świadczy o ich bardzo ścisłej współzależności. Przeważają dodatnie współczynniki korelacji rzędu 0,71 – 0,99. Z drugiej strony na uwagę zasługują istotne odwrotnie proporcjonalne zmiany zawartości miedzi i manganu oraz kobaltu.

W Boruszowicach zawartość miedzi zmienia się wprost proporcjonalnie ze zmianą zawartości wszystkich pierwiastków (Tab. 42) a o ścisłej współzależności informują współczynniki korelacji rzędu 0,76-0,95. Oznacza to, że ogólna zawartość miedzi w glebie zdeterminowana jest procesem wietrzenia skał. W Zbrosławicach i Rybnej natomiast zawartość miedzi zmienia się odwrotnie proporcjonalnie z zawartością badanych pierwiastków. Jednak na terenie Tworoga i Strzybnicy obserwuje się większą niejednorodność zmian.

Współwystępowanie jonów Cu z innymi formami pierwiastków w glebie w okresie wegetatywnym przedstawiono na przykładzie Tab. 44 oraz na Ryc. 40. Wszystkie chemiczne formy występowania miedzi w całym okresie wegetatywnym oraz w zimie są silnie skorelowane z odpowiednimi chemicznymi formami występowania ołowiu, kadmu, niklu, cynku i żelaza, co świadczy o ścisłej ich współzależności. Odwrotnie proporcjonalnie zmiany miedzi obserwuje się w przypadku kobaltu i manganu.

Na uwagę zasługuje bardzo duża współzależność w występowaniu miedzi z innymi pierwiastkami w formie węglanowej oraz połączeń organicznych w glebie, co świadczy o wspólnym ich pochodzeniu.

Zagadnienie współwystępowania w ujęciu obszarowym przeanalizowano na podstawie wyników specjacyjnych form Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach (Tworóg, Boruszowice, Zbrosławice, Strzybnica, Rybna) Tab. 45 i 46. W obydwu źródłach potwierdza się silna współzależność miedzy zmianą zawartości miedzi będącej przedmiotem badań, ze zmianą zawartości manganu i cynku w Tworogu oraz chromu, kadmu, cynku i żelaza w Strzybnicy.

Charakter współwystępowania miedzi w glebie na terenie analizowanych miejscowości, w przypadku poszczególnych form chemicznych, potwierdza złożoność zmian zawartości miedzi w funkcji zmian zawartości innych pierwiastków.

O odrębności współwystępowania świadczą odwrotnie proporcjonalnie zmiany zawartości miedzi i żelaza, co widać na przykładzie Boruszowic i Rybnej, a z manganem w Zbrosławicach.

9.2.2 Opad kierunkowy (pyłomierz stały i ruchomy) oraz całkowity (kuweta)

Współwystępowanie miedzi zarówno w opadzie kierunkowym jak i całkowitym ilustrują dane zwarte w Tab. 47 do Tab. 51.

W okresie od stycznia do grudnia zawartość miedzi z pozostałymi pierwiastkami zmieniała się w sposób zróżnicowany (Tab. 47). W miesiącach od października do grudnia charakterystyczna jest jednakże wysoka współzależność w zmianach zawartości miedzi z ołowiem, manganem, niklem, kadmem, cynkiem i żelazem Można przypuszczać, iż zjawisko to ma duży związek z niską emisją w okresie grzewczym. W tym przypadku potwierdzeniem wspólnego źródła pochodzenia zanieczyszczeń na badanym terenie są wysokie współczynniki korelacji miedzi z ołowiem, manganem, niklem, kadmem, cynkiem i żelazem również w maju i czerwcu - Ryc. 43 oraz 44.

Potwierdzeniem tego zjawiska są także wyniki korelacji miedzi z innymi pierwiastkami zawarte w Tab. 48, określające rodzaj współwystępowania miedzi z innymi pierwiastkami w opadzie całkowitym (kuweta). Tutaj również obserwujemy wprost proporcjonalne zmiany zawartości miedzi ze zmianą zawartości ołowiu, manganu, niklu, kadmu, cynku i żelaza głównie w miesiącach od września do lutego. W tym przypadku jednak obserwowano brak wprostproporcjonalnych zmian miedzi w stosunku do badanych pierwiastków w okresie maja i czerwca.

Biorąc pod uwagę „różę wiatrów”, w której przeważają wiatry zachodnie, zanieczyszczenia związkami miedzi mają charakter typowo obszarowy. Związki miedzi są transportowane głównie z kierunków wschodnich podczas zmiany kierunku wiatru, gdzie znajduje się punktowe źródło emisji, jakim jest huta „Miasteczko Śląskie”. Tendencję tą potwierdzają też wyniki analizy statystycznej występowania miedzi w opadzie kierunkowym.

Interesującym było również przeanalizowanie sposobu zmian zawartości miedzi z innymi pierwiastkami imisji kierunkowej jako strumienia zanieczyszczeń w poszczególnych miesiącach (Tab. 49), które w pewien sposób potwierdzają powyższe obserwacje. Tu również widać wprost proporcjonalną zależność w zmianach zawartości miedzi z takimi pierwiastkami jak ołów, mangan, kobalt, nikiel, kadm, cynk i żelazo w miesiącach zimowych oraz w czerwcu i lipcu, lecz głównie z kierunków wschodniego, północnego i zachodniego.

Obserwuje się również odwrotnie proporcjonalną korelację zawartości miedzi z takimi pierwiastkami jak chrom i kobalt.

Jak widać na rycinach 47 i 48, wyłączając miesiące od października do stycznia (które są miesiącami grzewczymi), zarówno zmiany zawartości ołowiu jak i cynku są wysoko skorelowane ze zmianą zawartości miedzi, a co ciekawe głównie w pyle pochodzącym z kierunku wschodniego i północnego, co jednoznacznie wskazuje na źródło emisji, jakim jest huta „Miasteczko Śląskie".

Analizując współzależność zawartości miedzi z innymi pierwiastkami w imisji z poszczególnych kierunków świata w latach 2002-2005 (Tab. 49) miedź zmieniała się wprost proporcjonalnie z większością analizowanych pierwiastków, głównie w roku 2003 (jest to rok o największych wartościach zanieczyszczeń) i to z kierunku północnego wschodu, co może być potwierdzeniem, że głównym źródłem zanieczyszczeń w tym roku była huta „Miasteczko Śląskie". Należy dodać, iż wprost proporcjonalny charakter imisji miedzi z innymi pierwiastkami występował głównie w formie rozpuszczalnej pyłu.

Ciekawym jest również spostrzeżenie dużej korelacji w występowaniu miedzi z innymi pierwiastkami w 2005 roku z kierunku południowego wschodu. Przeważa tu frakcja nierozpuszczalna pyłu. Potwierdzeniem wystąpienia tego zjawiska jest Ryc. 45 przedstawiająca współwystępowanie związków Cu z innymi pierwiastkami w opadzie całkowitym w tatach 2002-2005.

Istotnie małe współczynniki korelacji charakteryzują imisję z kierunku południowego (Ryc. 62). W ten sposób współwystępowanie miedzi znajduje swoje wytłumaczenie w obserwowanych różach wiatru w Miasteczku Śląskim (informacje z Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej w Katowicach).

Analizując Ryc. 50 możemy sformułować określenie podsumowania, a mianowicie obecność związków miedzi w opadzie kierunkowym najmniej skorelowana jest z chromem i kobaltem i to w formie nierozpuszczalnej (zarówno w przypadku pyłomierza stałego i ruchomego). Ponadto zarówno w opadzie całkowitym (Ryc. 45) jak i kierunkowym (Ryc. 50) zauważyć można silną korelację miedzi z manganem. Jest to zjawisko o tyle ciekawe, iż w analizie korelacyjnej zarówno w gleby i jej formach specjacyjnych oraz w roślinach obserwuje się istotne zmiany o charakterze odwrotnie proporcjonalnym miedzi właśnie z tym pierwiastkiem. Zjawisko to z jednej strony potwierdza silny antagonizm miedzi i manganu w roślinach, stwierdzony w literaturze [9], odkrywa przed nami podobne zależności w glebie i jej formach specjacyjnych a z drugiej strony informuje nas o istnieniu silnych korelacji w pyle.

9.2.3 Śnieg - ujęcie obszarowe

Omówienie tego zagadnienia zostanie oparte na wynikach przedstawionych w Tab. 52 oraz na Ryc. 51.

Współwystępowanie miedzi w śniegu jest bardzo zróżnicowane. Przykładowo w Tworogu w 2003 roku obecność związków miedzi bardzo istotnie zmieniała się w sposób wprost proporcjonalnie ze zmianą zawartości kobaltu, niklu, kadmu i cynku. W następnym roku relacje w zmianach zawartości miedzi z tymi pierwiastkami wykazały charakter odwrotnie proporcjonalny. Ta sama tendencja utrzymała się w zmianach miedzi z kobaltem. Słaba współzależność w latach 2003-2004 dotyczyła zawartości żelaza.

Podobną sytuację obserwujemy w Strzybnicy - w roku 2003 miedź zmienia się istotnie w sposób wprost proporcjonalny jedynie z chromem (poza bardzo silną współzależnością w analizowanych latach z ołowiem i cynkiem), natomiast w roku 2004 z kobaltem, niklem, kadmem, cynkiem. Słaba współzależność miedzi w roku 2004 dotyczyła zmian zawartości manganu, kadmu i cynku.

Porównując natomiast Boruszowice ze Zbrosławicami w latach 2003-2004 widzimy iż, w Boruszowicach występuje słaba współzależność zmian zawartości miedzi z manganem, niklem, i cynkiem a w Zbrosławicach obserwujemy bardzo silną współzależność zmian zawartości miedzi z manganem, kadmem i żelazem.

Analizując korelacje ogólnych zmian zawartości miedzi z pozostałymi pierwiastkami, widzimy jak miedź bardzo istotnie zmieniała się w sposób wprost proporcjonalnie ze zmianą ołowiu w Tworogu, Zbrosławicach, Strzybnicy, Rybnej, jedynie w Boruszowicach obserwujemy zmianę odwrotnie proporcjonalną.

Ciekawe jest również spostrzeżenie, że w Boruszowicach obecność związków miedzi zmienia się wprost proporcjonalnie jedynie z kadmem, w Rybnej jedynie z ołowiem, w Tworogu jedynie z ołowiem i chromem, w Strzybnicy jedynie z ołowiem i chromem. Zbrosławice to jedyna miejscowość gdzie obserwuje się, iż miedź zmienia się wprost proporcjonalnie zarówno z ołowiem, manganem jak i niklem, kadmem, cynkiem i żelazem.

Analizując formy rozpuszczalną i nierozpuszczalną widzimy bardzo silną korelację w zmianach zawartości miedzi w obu formach w Zbrosławicach ze zmianą zawartości manganu, kadmu i żelaza, w Strzybnicy z ołowiu, kobaltu i cynku, w Tworogu z kobaltu, w Boruszowicach z kadmu a w Rybnej z ołowiu.

Ten zróżnicowany charakter współwystępowania miedzi ze względu na miejscowość i okres poboru tłumaczy się możliwością niejednorodnej charakterystyki fizycznej śniegu (duże, małe płatki) jak i budowy krystalicznej.

Obserwuje się bardzo silną korelację miedzi z ołowiem zarówno w funkcji czasu jak i obszaru, co wskazuje wyraźnie na ich wspólne źródło pochodzenia jako charakterystycznych pierwiastków dla emisji zakładów przetwórstwa rud metali kolorowych.

Na Ryc. 51 przedstawiono współwystępowanie miedzi z innymi pierwiastkami w śniegu w styczniu 2004. W porównaniu z całym rokiem 2004 (Tab. 52) wyraźne procesy o charakterze wprost proporcjonalnym, właściwe dla stycznia ustępują procesom o charakterze odwrotnie proporcjonalnym w pozostałej części analizowanego okresu. Jest to wynikiem tego, że w pierwszym okresie proces wymywania miedzi przez płatki śniegu z pyłu zawieszonego ma przewagę nad sedymentacją (imisja) pyłów na pokrywę śnieżną zalegającą od dłuższego czasu na wybranych obszarach.

9.2.4 Rośliny

Jednym z istotnych czynników decydujących o biodostępności określonych metali dla rośliny są specyficzne oddziaływania pomiędzy pierwiastkami śladowymi na etapie konkurencji o receptor, zwane interakcjami o charakterze synergistycznym lub antagonistycznym. Stanowią one wypadkową procesów kumulacji, dyskryminacji i migracji pierwiastków pomiędzy rośliną a środowiskiem przyrodniczym (gleba, opad atmosferyczny).

Zróżnicowana ilość związków metali ciężkich wchodzi w związki antagonistyczne z mikroelementami stanowiącymi podstawę żywienia mineralnego roślin. Konsekwencją tego zjawiska jest destabilizacja procesów transportowych danego jonu lub zaburzenia fizjologiczne np. fotosyntezy, oddychania tkankowego, gospodarki wodno-mineralnej [77].

W dalszej części pracy wprowadzono skrót merytoryczny, zamiast związki miedzi używany będzie zwrot „miedź, ołów" itd.

Wyniki obrazujące współwystępowanie miedzi z innymi pierwiastkami w 23 gatunkach roślin przedstawiono w Tab. od 53 do 73 oraz na Ryc. od 52 do 62. Niektóre gatunki roślin wobec małej liczebności w analizie statystycznej zostały pominięte w niniejszych rozważaniach.

Ogólnie współwystępowanie miedzi w roślinach na przestrzeni lat 2002-2005 zostało przedstawione na Ryc. 52. Zauważyć tu można silny synergizm miedzi z ołowiem, manganem, niklem, chromem i żelazem. Wnioskować również można, iż w roku 2004 miedź posiadała wspólne źródło pochodzenia dodatkowo z takimi pierwiastkami jak: sód, magnez, wapń, będącymi pierwiastkami fizjologicznymi roślin.

Spośród rozpatrywanych 23 gatunków (Tab. 53), tylko w babce lancetowatej i glistniku jaskółcze ziele obecność jonów miedzi dyskryminowała ołów i żelazo w pozostałych przypadkach żelazo i ołów wykazują synergizm względem miedzi. W przypadku kobaltu dyskryminacja tego pierwiastka była obserwowana w chrzanie pospolitym, jaskrze polnym, podbiale pospolitym i rumianku bezpromieniowym, natomiast w przypadku manganu jedynie w komosie białej. Pozostałe rośliny wykazywały znacznie więcej dyskryminacji danego pierwiastka przez zawartą w nich miedź.

Potwierdzeniem zależności wskazanych w Tab. 53 jest kolejna tabela (Tab. 54), w której można dostrzec charakterystyczne zależności w postaci wysokiego współczynnika korelacji miedzi i ołowiu (0,60-0,96) w mniszku pospolitym, bylicy piołun, nawłoci pospolitej, pokrzywie zwyczajnej i jaskrze polnym. Istotnie duży współczynnik korelacji (0,63-0,93) pomiędzy miedzią i manganem występuje w bylicy pospolitej, pokrzywie

zwyczajnej, nawłoci pospolitej, i jaskrze polnym. W podobny sposób można było zaobserwować zachowanie się miedzi względem sodu (w nawłoci pospolitej i jaskrze polnym) oraz miedzi względem żelaza (w nawłoci pospolitej, pokrzywie zwyczajnej i jaskrze polnym).

Na przykładzie jaskra polnego wystąpił również antagonizm miedzi w stosunku do kobaltu i wapnia.

Podsumowując należy zwrócić uwagę, że do gatunków roślin, u których wykazana została wysoka współzależność miedzi do innych pierwiastków należą: dziewanna fioletowa i pokrzywa zwyczajna (wysoka współzależność w stosunku do wszystkich analizowanych pierwiastków) a ponad to jaskier polny oraz nawłoć pospolita, w których współwystępowanie miedzi z innymi pierwiastkami zostanie omówione w rozbiciu na poszczególne części morfologiczne roślin.

Określenie tendencji zmian w występowaniu poszczególnych metali w różnych częściach morfologicznych analizowanych gatunków roślin należy do niewątpliwie ważnych zagadnień. Zdolności kumulacyjne zebranych roślin są w głównej mierze uzależnione od rodzaju gatunków. Nie bez znaczenia pozostaje również stopień zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego, w którym rosną.

Przypadki pojawienia się wprost proporcjonalnej, bądź odwrotnie proporcjonalnej zależności między zawartościami wybranych metali są bardzo ważnym spostrzeżeniem, ponieważ przy określonej tolerancji danego gatunku na dany metal, rodzaj interakcji między tymi metalami w roślinach pośrednio determinuje występowanie tychże metali w korzeniach i liściach, a w dalszej kolejności w pozostałych częściach rośliny.

Na podstawie rycin 53 i 54 obrazujących współwystępowanie miedzi z innymi metalami w poszczególnych częściach morfologicznych roślin w sposób ogólny, widzimy iż największy synergizm miedzi z poszczególnymi pierwiastkami występuje w liściach i korzeniu, co jest możliwe, gdyż te części roślin są najbardziej narażone na działanie zanieczyszczeń.

Na uwagę zasługuje wspomniana wcześniej dziewanna fioletowa (Tab. 67 i 53 oraz Ryc. 55), pokrzywa zwyczajna (Tab. 53, 54 i 58) oraz nawłoć pospolita (Tab. 53 i 54 oraz Ryc. 56). Wspomniano już, że w dziewannie fioletowej i pokrzywie zwyczajnej obserwujemy silny synergizm miedzi z wszystkimi analizowanymi pierwiastkami. Natomiast biorąc pod uwagę części morfologiczne tych roślin najwyższe wskaźniki korelacji sięgające 0,99 obserwuje się w przypadku korzenia rośliny a następnie w liściu, kwiatach i łodydze.

Podobne zjawisko występuje w przypadku nawłoci pospolitej miedź wykazuje silny synergizm z ołowiem, manganem, potasem, chromem, cynkiem i żelazem. Jednakże biorąc

pod uwagę części morfologiczne tej rośliny najwyższe wskaźniki korelacji sięgające 1 występują w liściu tej rośliny a następnie w korzeniu. Zaobserwowano tu niewystępujący wcześniej synergizm miedzi z wapnem.

W analizowanych przypadkach można stwierdzić, iż łodyga rośliny służy jedynie jako przekaźnik miedzi kierując ją w pozostałe części morfologiczne rośliny.

Jednakże uwzględniając występujące korelacje miedzi z innymi pierwiastkami w poszczególnych częściach morfologicznych blekotu polnego (Tab. 62 oraz Ryc. 57), widzimy obraz nieco inny. Okazało się, że największy synergizm miedzi z analizowanymi pierwiastkami obserwujemy w łodydze i korzeniu, natomiast silny antagonizm w kwiatach. Należy jednak nadmienić, iż w blekocie polnym silne korelacje miedzi występują jedynie z niklem, cynkiem, żelazem, ołowiem i manganem i to jedynie w łodydze i korzeniu.

W dalszej części pracy analiza korelacyjna potwierdziła zróżnicowanie tendencji miedzi z innymi metalami w poszczególnych częściach morfologicznych roślin. O ile miedź obecna w korzeniu bylicy piołun (Tab. 60) dyskryminuje ołów, mangan, potas, magnez i wapń, to przeciwnie korzeń marchwi zwyczajnej (Tab. 61) nie dyskryminuje ołowiu, manganu, potasu i magnezu.

Zatem podsumowując ten fragment porównań możemy wskazać, że w odniesieniu do miedzi charakterystycznymi pierwiastkami na badanym obszarze oprócz niej był ołów, żelazo, cynk. Wyraźny jest również silny antagonizm miedzi z wapnem.

Podobne spostrzeżenia można wysnuć na przykładzie wyników analizy korelacyjnej uwzględniając jednocześnie wybrane gatunki roślin rosnących w poszczególnych 5 miejscowościach.

Wyniki w Tab. 65, 67, 69, 71 mogą posłużyć do wnikliwej oceny, w procedurze wyboru gatunku rośliny jako bioindykatora.

W świetle wcześniejszych prac Kwapulińskiego [148-152] możliwe są dwa kryteria:

- wybieramy gatunek, gdzie dany pierwiastek nie wykazuje żadnych tendencji we współwystępowaniu np. blekot polny i dziurawiec zwyczajny w Tworogu (Tab. 65),
- wybieramy gatunek odznaczający się charakterystycznymi, znanymi z literatury rodzajami interakcji np. antagonizm Cu-Zn lub Cu-P.

Możliwy jest również wariant, że dany gatunek wykazuje wprost proporcjonalne do zmiany zawartości z większością charakteryzowanych na danym terenie pierwiastków. W przypadku Tworoga jest to nawłoć pospolita i pokrzywa zwyczajna (Tab.65), w przypadku Strzybnicy – marchew zwyczajna i pokrzywa zwyczajna (Tab. 69).

Analizując dane dotyczące miejscowość Rybna (Tab. 71): wprost proporcjonalne zmiany zawartości miedzi w stosunku do większości analizowanych pierwiastków wykazuje dziewanna fioletowa a w Zbrosławicach (Tab. 73) takie rośliny jak: glistnik jaskółcze ziele, komosa biała, słonecznik bulwiasty. Trudno jednoznacznie określić gatunek rośliny, który mógłby być przydatny w procedurze wyboru gatunku rośliny jako bioindykatora w miejscowości Boruszowice (Tab. 67).

Przedstawione tabele wyraźnie sugerują, że poszczególne rośliny na terenie wybranych miejscowości mogą posiadać zróżnicowane rozmieszczenie wybranych pierwiastków jako rezultat specyficznej interakcji między nimi.

W dalszej części pracy analiza korelacyjna potwierdziła również zróżnicowanie tendencji miedzi z innymi metalami w funkcji wysokości segmentu łodygi rośliny (Ryc. od 58 do 62). Prezentowane diagramy na rycinie wyraźnie pokazują, że głównym miejscem kumulacji miedzi jest część przyziemna łodygi. Obserwuje się tu również wyraźny antagonizm miedzi oraz wapnia, chromu i potasu (Ryc. 58). Biorąc pod uwagę badany obszar potwierdza się zróżnicowanie tendencji miedzi z innymi metalami w poszczególnych częściach łodygi roślin.

W Rybnej jest to przedział od 0-20 cm łodygi, w Strzybnicy od 20 do 40 natomiast w Torogu jeszcze wyższe segmenty łodygi.

Bardzo istotnym jest również fakt, że miedź wykazywała silne korelacje z innymi pierwiastkami w glebie i pyle w roku 2003 natomiast w roślinach w 2004 roku, co obrazuje jej migrację w środowisku.

9.3 Współczynniki ekotoksykologiczne i ich interpretacja

Charakterystyka ekotoksykologiczna pozwala nam ocenić ryzyko związane z nadmierną kumulacją metali w różnych elementach środowiska, a także stopień obciążenia tymi metalami. W celu oceny stopnia zanieczyszczenia środowiska można posłużyć się współczynnikiem wzbogacenia, indeksem geokumulacyjny oraz współczynnikiem specyficznej kumulacji.

Za wartość odnośnikową dla obliczenia indeksu geokumulacyjnego, a także współczynnika wzbogacenia w niniejszej pracy przyjęto: dla gleb - średnie naturalne zawartości metali ciężkich w glebach Polski [77] oraz zawartość metali ciężkich uznawanych za naturalne w częściach nadziemnych i podziemnych Taraxacum officinale, pochodzącego z niezanieczyszczonych terenów Polski północno - wschodniej [83]. Wartości te wynoszą odpowiednio, w μg/g dla ołowiu: 3,05 i 1,07; kadmu: 0,52 i 0,32; dla miedzi: 11,06 i 8,59.

Współczynnik specyficznej kumulacji (zdefiniowany przez Lamberta [84] a następnie zaadoptowany przez Kabatę - Pendias i Krakowiaka) charakteryzuje stosunek zawartości pierwiastka w danej roślinie (gatunku) do jego średniej zawartości w innych gatunkach roślin występujących w tym samym siedlisku. Współczynnik ten może posłużyć do różnicowania gatunków roślin, które wykazują wybiórczą zdolność do kumulacji metali ciężkich, a występują w tych samych warunkach edaficznych [117].

Indeks geokumulacyjny pozwala ocenić obciążenie nieorganicznymi lub organicznymi związkami przez porównanie aktualnych stężeń ze stężeniami przed industrialnymi, z tzw. tłem geochemicznym (lub wartościami występującymi naturalnie). Charakteryzuje go przyrost zawartości metali w roślinach jako następstwo permanentnego obciążenia gleby metalami poprzez imisję oraz zmian zawartości metali w powietrzu w okresie wegetacyjnym danej rośliny [86].

Indeks geokumulacyjny opisuje zależność:

$$I_{geo} = \log_2 \frac{c_n}{1{,}5 \cdot B_n}$$

gdzie:

C_n – stężenie pierwiastka w danym elemencie środowiska,

B_n – tło geochemiczne, za które przyjmowana jest naturalna zawartość pierwiastka.

Stała 1,5 przez którą mnoży się każdorazowo uwzględnia naturalne wahania zawartości danej substancji w środowisku oraz bardzo małe wpływy antropogeniczne. Wyróżnia się 6 klas indeksu geokumulacyjnego [87]:

klasa	wartość	jakość danego elementu
0	$I_{geo} \leq 0$	praktycznie nie zanieczyszczony
1	$0 < I_{geo} < 1$	słabo zanieczyszczony.
2	$1 < I_{geo} < 2$	średnio zanieczyszczony
3	$2 < I_{geo} < 3$	umiarkowanie mocno zanieczyszczony
4	$3 < I_{geo} < 4$	silnie zanieczyszczony
5	$4 < I_{geo} < 5$	umiarkowanie ekstremalnie zanieczyszczony
6	$5 < I_{geo}$	ekstremalnie zanieczyszczony

W celu oceny dynamiki zanieczyszczenia środowiska szczególnie przydatny jest **współczynnik wzbogacenia**. Opisany przez Buat-Menarda [82] pozwala na odzwierciedlenie rzeczywistego poziomu biodostępności poszczególnych metali w odniesieniu do określonego obszaru i gatunku rośliny. Ponadto określa wzrost poziomu środowiskowego występowania danego pierwiastka w porównaniu z okresem przedindustrialnym lub z tzw. obszarami czystymi, uznawanymi jako punkt odniesienia oraz wskazuje na obciążenie danym pierwiastkiem w porównaniu z pierwiastkiem, który uznawany jest za charakterystyczny geochemicznie. Współczynnik ten jest równy ilorazowi:

$$W = \frac{C_1^{Me^{+n}} / C_{1n}}{C_2^{Me^{+n}} / C_{2n}}$$

w którym:

$C_1^{Me^{+n}}$ - zawartość danego metalu w roślinie w badanym środowisku,

$C_2^{Me^{+n}}$ - zawartość danego metalu w roślinie w badanym środowisku odnośnikowym,

C_{1n} - zawartość pierwiastka odnośnikowego w badanym środowisku,

C_{2n} - zawartość pierwiastka odnośnikowego w środowisku podnośnikowym [116].

Wartości współczynnika wzbogacenia interpretuje się następująco:

- W > 40 - ekstremalne zanieczyszczenie,
- W = 20 - 40 - bardzo silne zanieczyszczenie,
- W = 5 -20 - znaczące zanieczyszczenie,
- W = 2 - 5 - średnie zanieczyszczenie,
- W < 2 - minimalne zanieczyszczenie.

Jako metalu odnośnikowego używa się pierwiastka o małej zmienności występowania w środowisku lub pierwiastka obecnego w ilościach śladowych w badanym środowisku, a także

przyjmuje się pierwiastek o najmniejszej wielkości współczynnika zmienności, który występuje w dużych ilościach w środowisku i nie wykazuje synergizmu lub antagonizmu w stosunku do pierwiastka badanego. Takie warunki spełnia mangan, wykorzystany w tej pracy.

9.3.1 Współczynnik specyficznej kumulacji

Współczynnik specyficznej kumulacji określa specyfikę pobierania pierwiastków przez rośliny danego gatunku, toteż ustalono wartości tego współczynnika dla poszczególnych części morfologicznych (korzeń, łodyga, liść, kwiat) dla następujących gatunków roślin pochodzących z badanego terenu: mniszek pospolity, bylica pospolita, dziewanna wielkokwiatowa, krwawnik pospolity, pokrzywa zwyczajna, nawłoć pospolita, bylica piołun, blekot pospolity, słonecznik bulwiasty (Tabela 75).

Spośród wybranych roślin największy współczynnik specyficznej kumulacji stwierdzono dla pokrzywy zwyczajnej (łodyga, korzeń i liść) występującej w Zbrosławicach oraz Tworoga (korzeń łodyga) i Strzybicy (korzeń, liść). Przydatny do celów bioindykacji w kontekście badanych pozostałych gatunków roślin jest również krwawnik pospolity, bylica piołun i nawłoć pospolita (głównie korzenie i liście). Stosunkowo małe wartości współczynnika specyficznej kumulacji obserwowano dla mniszka pospolitego, bylicy pospolitej i blekotu pospolitego.

Posiadane właściwości specyficznej kumulacji przez badane gatunki roślin są zdeterminowane ilością związków miedzi w danej części morfologicznej rośliny. Przykładem może być duża zawartość Cu w korzeniu krwawnika pospolitego wynosząca: 5 w Tworoga, 6,6 w Zbrosławicach i 6,46 w Boruszowicach. Co więcej w miejscach ze zwiększoną zawartością Cu w powietrzu (Tworóg), także liście i kwiaty krwawnika pospolitego charakteryzuje wyższa wartość współczynnika specyficznej kumulacji, a łodyga jako narząd umożliwiający transport substancji pokarmowych charakteryzuje wartość: 1,61 .

Ten rodzaj uzależnienia roślin od zawartości związków Cu w siedlisku potwierdzają także wyniki dotyczące bylicy piołun:

- korzeń : 4,84,
- łodyga : 2,40,
- liść : 5,70,
- kwiat : 5,46.

Wartości współczynnika specyficznej kumulacji obliczone dla poszczególnych segmentów łodygi wybranych roślin (pokrzywa zwyczajna, nawłoć pospolita, bylica piołun),

pochodzących z terenu badanego (Boruszowice, Strzybnica, Tworóg, Zbrosławice, Rybna) przedstawiono w tabeli 74.

W przypadku pokrzywy zwyczajnej obserwujemy równomierne rozmieszczenie Cu na całej długości łodygi a współczynnik specyficznej kumulacji wynosi średnio: 0,7. Natomiast w nawłoci pospolitej wartości te są zdecydowanie wyższe (rzędu od 0,6 do 1,89) i rozłożone w charakterystyczny sposób. Jeżeli weźmiemy pod uwagę kolejno położone segmenty rośliny obserwujemy stopniowe zwiększanie lub zmniejszanie się wartości współczynnika. W Boruszowicach w Nawłoci pospolitej na odcinku od 0 do 60 cm średnia wartość współczynnika wynosi 0,7, natomiast na odcinku od 60 do 100 – 1,06.

Podobnie w Zbrosławicach:

- odcinek od 0 do 60 cm - 0,93,
- odcinek od 60 do 100 – 1,26,

i Rybnej:

- odcinek od 0 do 60 cm – 1,17,
- odcinek od 60 do 100 – 0,94.

Okresowe zwiększenie zawartości Cu w kolejnych segmentach łodygi świadczą o okresowej intensywności narażenia środowiska na ten pierwiastek.

Zmienna zależność występuje w bylicy piołun, gdzie w miejscowości Boruszowice i Rybna występuje okresowe zwiększenie zawartości Cu w kolejnych segmentach łodygi, natomiast w pozostałych miejscowościach (Strzybnica, Tworóg i Zbrosławice) obserwujemy równomierne rozmieszczenie Cu na całej długości łodygi. Można wnioskować, iż miejscowości Boruszowice i Rybna zostały okresowo poddane zwiększonej emisji miedzi pochodzącej z huty „Miasteczko Śląskie".

Łodyga jest najlepszym bioindykatorem służącym do określania zanieczyszczenia środowiska przez metale podobnie jak włosy ludzkie a jej niewiele zmieniające się wartości współczynnika specyficznej kumulacji w funkcji położenia segmentu rośliny świadczą o tym, że jest ona jedynie narządem służącym do transportu miedzi do innych części morfologicznych roślin.

9.3.2 Indeks geokumulacyjny

Indeks geokumulacyjny pozwala na klasyfikację stopnia zanieczyszczenia poszczególnych elementów środowiska danym pierwiastkiem – Tab. 76 i 77.

W świetle ww. klasyfikacji tereny objęte przedmiotem badań na ogół należą do słabo i średnio zanieczyszczonych miedzią. Wartości indeksu geokumulacyjnego w funkcji położenia segmentu rośliny wynoszące poniżej 0,5 świadczą o nikłych zmianach w stosunku do okresu przedindustrialnego, jednakże potwierdza to naszą teorię, iż łodyga rośliny służy jedynie do transportu miedzi do innych części morfologicznych roślin.

Zauważyć również można podniesioną wartość indeksu w łodydze pokrzywy zwyczajnej oraz bylicy piołun w części od 0-40 cm, co może świadczyć o zwiększonym stężeniu tego pierwiastka w glebie.

Zawartość metali w organizmach roślinnych zależy głównie od charaktrystyki geochemicznej danej gleby oraz od zdolności samej rośliny do selektywnej kumulacji wybranych metali [115]. Do szczegółowego przedstawienia intoksykacji miedzią wybrano części morfologiczne następujących roślin: mniszek pospolity, bylica pospolita, dziewanna wielkokwiatowa, krwawnik pospolity, pokrzywa zwyczajna, nawłoć pospolita, bylica piołun, blekot pospolity.

Naturalne zmiany przedindustrialne określone na podstawie indeksu geokumulacyjnego nie powinny być większe od 0,5, co dostrzeżono w środowisku przyrodniczym Rybnej, natomiast Boruszowice są terenem słabo zanieczyszczonym, a Strzybnica, Tworóg i Zbrosławice to tereny średnio zanieczyszczone. Dodatkowo obszar średnio zanieczyszczony charakteryzują wyniki krwawnika pospolitego, pokrzywy zwyczajnej i bylicy piołun.

Zmiany w stopniu intoksykacji środowiska badanych roślin w Tworoga opisują wyniki indeksu geokumulacyjnego korzenia krwawnika pospolitego, pokrzywy zwyczajnej, nawłoci pospolitej i bylicy piołun. Na uwagę zwracają również wyniki dotyczące liści i kwiatów krwawnika pospolitego, pokrzywy zwyczajnej, nawłoci pospolitej i bylicy piołun, które w sposób spójny charakteryzują postępującą zmianę w zakresie obciążenia środowiska przyrodniczego na terenie miejscowości Tworóg. Tu również uwidocznione zostało, iż łodyga rośliny służy jedynie do transportu miedzi do innych części morfologicznych roślin.

9.3.3 Współczynnik wzbogacenia

Dynamikę zmian środowiskowego poziomu występowania danego metalu w odniesieniu do okresu przedindustrialnego w oparciu o wartości współczynnika wzbogacenia przedstawiono w tabelach 78 i 79. Tabele charakteryzują stopień intoksykacji wybranych roślin w odniesieniu do zasobów miedzi zgromadzonych w formie biodostępnej w glebie. Wybór pokrzywy zwyczajnej, nawłoci pospolitej i bylicy piołun determinowany był posiadaniem największych indeksów geokumulacyjnych miedzi.

Okazało się, że Boruszowice, Tworóg i Zbrosławice posiadają środowisko przyrodnicze w, których zasoby Cu występują w formach umożliwiających ich migrację poprzez system korzeniowy i łodygę do poszczególnych części morfologicznych roślin. Wartości współczynnika wzbogacenia łodygi dla roślin Tworoga, Zbrosławic i Boruszowic są 2-4 razy większe w odniesieniu do zawartości Cu w glebie.

Zarówno w funkcji położenia segmentu rośliny (Tab. 78) jak i w poszczególnych gatunkach roślin i ich częściach morfologicznych w ujęciu obszarowym (tab. 79), Rybna klasyfikuje się jako obszar o zanieczyszczeniu minimalnym i średnim. Boruszowice cechuje zanieczyszczenie średnie, natomiast pozostałe miejscowości cechuje zanieczyszczenie znaczące a nawet ekstremalne.

Gatunkową zależność wzbogacenia poszczególnych części morfologicznych roślin ilustruje tabela 92. Porównanie wyników wskazuje, że proces intoksykacji (wzbogacenia) miedzią wybranych części morfologicznych roślin jako rezultat kumulacji tego pierwiastka niezależnie od miejscowości zachodzi w miniszku pospolitym, bylicy piołun, krwawniku pospolitym, pokrzywie zwyczajnej a także w dziewannie wielkokwiatowej. Dla bylicy piołun (wartości od 1,81 do 53,79), pokrzywy zwyczajnej (wartości od 0,44 do 70,32) i krwawnika pospolitego (wartości od 0,92 do 47,98) osiąga wartości osiągające zanieczyszczenie ekstremalne tym pierwiastkiem.

9.4 Interpretacja badanych współzależności metodą analizy czynników głównych

Analiza czynników głównych (Principal Component Analysis - PCA) jest jedną z najpopularniejszych, najlepiej znanych liniowych metod kompresji danych.

W wyniku zastosowania metody PCA, korelowane zmienne są reprezentowane przez kolejne czynniki. Każdy czynnik objaśnia pewien poziom wariancji, określony dodatkową wartością własną [137]. Zastosowanie analizy PCA pozwala na redukcję danych oraz opisanie danego układu wielowymiarowego używając mniejszej liczby zmiennych. Ogólnie przyjmuje się, iż składowe główne powinny wyjaśnić około 75% całkowitej zmienności [138].

Celem tej analizy jest transformacja pierwotnej, wielowymiarowej przestrzeni zmiennych w tzw. przestrzeń czynnikową. Nowe hipotetyczne zmienne, zwane czynnikami (składnikami, wektorami własnymi, osiami) konstruowane są jako kombinacja liniowa zmiennych wyjściowych w taki sposób, aby każdy kolejny czynnik opisywał maksymalną wariancję danych i był ortogonalny do poprzedniego. Jeżeli między rozważanymi zmiennymi wyjściowymi istnieją zależności korelacyjne, wówczas liczba czynników opisujących zasadniczą część wariancji danych ulega znacznej redukcji w stosunku do liczby zmiennych wyjściowych. Model matematyczny tej techniki przedstawia się następująco:

$$\mathbf{D = FA^n + E}$$

D(r x c) – macierz danych,
F(c x n) – macierz współrzędnych obiektów w przestrzeni czynnikowej,
A(r x c) – macierz współrzędnych zmiennych w przestrzeni czynnikowej,
E(r x c) – macierz błędów,
n – indeks określający liczbę czynników [137].

Dane pomiarowe zorganizowane są w macierz D, gdzie r i c określa odpowiednio liczbę obiektów i zmiennych. Macierz D została przedstawiona jako suma dwóch macierzy: macierzy FA^n, zrekonstruowanej na podstawie A^n istotnych składowych głównych oraz macierzy E, zrekonstruowanej na podstawie nieistotnych składowych głównych [139].

W analizie PCA iloczyn macierzy F i A^n zostaje wyznaczony w taki sposób, aby minimalizować sumę kwadratów wszystkich elementów macierzy E. Należy zaznaczyć, że uzyskane rozwiązanie jest jednoznaczne jedynie w stosunku do iloczynu macierzy F i A^n. Rozwiązanie ogólnie możemy przedstawić następująco:

$$\mathbf{D = FA^n} \quad \mathbf{[137]}$$

W analizie czynników głównych istotne są te czynniki, których wartość własna jest większa niż 1, pozostałe ze względu na mały udział procentowy wariancji, nie wnoszą istotnych informacji.

W celu uzyskania bardziej przejrzystego układu czynników oraz eliminacji czynników nieistotnych stosuje się różne metody rotacji ładunków czynnikowych. Najczęściej stosowana jest rotacja varimax pozwalająca na maksymalizację wariancji znormalizowanych ładunków czynnikowych zmiennych dla każdego czynnika [140].

Analizę czynników głównych zastosowano dla następujących populacji zmiennych: gleba, forma wymienna, forma adsorbowalna, forma połączenia org., forma węglany, opad całkowity, opad całkowity R, opad całkowity N, śnieg, bylica piołun (kwiat, liść, łodyga, korzeń).

Przy tworzeniu macierzy uwzględniono następujące lokalizacje: Tworóg, Boruszowice, Strzybnica, Rybna, Zbrosławice, Miasteczko Śląskie, Żyglin, Brynica, Bibela.

Stężenia Cu oznaczone dla czternastu rodzajów prób środowiskowych w dziewięciu lokalizacjach pomiarowych przedstawiono w Tab. 80.

Dla danych przedstawionych w Tab. 80 przeprowadzono analizę PCA korzystając z modułu wielowymiarowych technik eksploracyjnych pakietu Statistica.

Spośród wyodrębnionych 8 wektorów własnych (czynników), 4 posiadają wartości własne większe od 1 (Tab. 81).

Łącznie opisują one 92,6% wariancji danych, dlatego też tylko te czynniki zostaną uwzględnione w dalszej analizie. Do podobnych wniosków dochodzimy analizując wykres osypiska przedstawiony na Ryc. 63, który stanowić może drugie kryterium przy określeniu ilości składowych głównych.

Następnie określono **ładunki zmiennych i ich projekcje w przestrzeni czynnikowej**. W tabeli 82 przestawiono wartości ładunków dla zmiennych (materiałów, w których oznaczano zawartość miedzi) w czterowymiarowej przestrzeni PCA.

Projekcje przestawione na Ryc. 64-66 pozwalają prześledzić współzależności pomiędzy opisanymi zmiennymi. Kąt 0 lub 180º świadczy o silnej, odpowiednio dodatniej i ujemnej korelacji. Natomiast kąt 90º dowodzi całkowitego braku korelacji pomiędzy zmiennymi.

Na podstawie wyników przedstawionych w tabeli 82 oraz projekcji przedstawionych na Ryc. 64-66, można wnioskować, że z pierwszą z wyodrębnionych składowych (Czynn.1), wyjaśniającą 39,6% zmienności układu, najsilniej korelowane są zmienne opisujące ogólną zawartość miedzi w glebie, jej formę adsorbowaną, organiczną i węglanową zawartość miedzi w opadach śniegu oraz w kwiatach bylicy piołunu. Można więc wnioskować, że zawartości formy Cu w glebie: adsorbowana, organiczna i węglanowa są ze sobą silnie dodatnio powiązane, lecz nie dotyczą formy wymiennej. Na wartości te oraz na ogólną zawartość Cu w glebie zasadniczy wpływ ma opad śniegu. Odpowiadają one również za zawartość Cu w kwiatach bylicy piołun.

Istotnym jest fakt, iż zawartości formy wymiennej są bardzo silnie związane z ogólną zawartością miedzi w roślinach oraz w poszczególnych częściach morfologicznych bylicy piołun. Wnioskować więc można, iż na zawartość miedzi w roślinach największy wpływ ma najbardziej mobilna jej forma - wymienna.

Druga składowa (Czynn.2), wyjaśniająca 30,1% wariancji układu charakteryzuje się wysokim udziałem opadu całkowitego, opadu całkowitego w formie nierozpuszczalnej oraz zawartością Cu w łodydze bylicy piołunu. Tak więc poziom zawartości Cu w opadzie całkowitym jest głównie dodatnio korelowany z opadem miedzi w formie nierozpuszczalnej i jest przyczyną wyżowych zawartości Cu w łodygach bylicy piołun.

Bliskie położenie na wykresie (Ryc. 66) formy wymiennej wskazuje, że za zawartość Cu w łodygach odpowiedzialna może być właśnie ta forma. Stosunkowo silna wprostproporcjonalna współzależność ogólnej ilości Cu w roślinach z ilością form specjacyjnych Cu w łodygach wskazuje, że to głównie w tej części rośliny kumuluje się Cu. Należy również zwrócić uwagę na silną korelację ilości formy rozpuszczalnej opadu całkowitego i zawartości miedzi w korzeniu bylicy piołun.

Celem określenia podobieństwa badanych stanowisk pomiarowych wykonano obliczenia wartości ładunków dla obiektów (miejscowości), w przestrzeni czynnikowej (Tab. 83) tzw. **ładunki obiektów i ich projekcje w przestrzeni czynnikowej.**

Następnie dokonano projekcji obiektów w 4-czynnikowej przestrzeni PCA, przestawionych na Ryc. 67-69. Jako kryterium podobieństwa badanych stanowisk pomiarowych przyjmuje się ich odległość w przestrzeni czynnikowej.

Spośród analizowanych 9 stanowisk pomiarowych (miejscowości) dwie lokalizacje, tj. Strzybnica i Tworóg znacznie odstają od pozostałych punktów pomiarowych w analizowanych płaszczyznach czynnikowych, a ich zróżnicowanie następuje głównie ze względu na czynnik 1 (główny wkład formy ogólnej, adsorbowanej, organicznej i węglanowej w glebie oraz opadu śniegu i zawartości Cu w kwiatach bylicy piołun). To zróżnicowanie może być wynikiem podlegania tych obszarów pod inne źródła zanieczyszczeń (np. bliskość drogi, inne zanieczyszczenie antropogeniczne lub naturalne itp.) lub zależeć mogą od specyfiki obszaru (ukształtowanie terenu, rodzaj podłoża, itp.).

Pozostałe 7 obszarów zasadniczo wykazuje znaczne podobieństwo ze względu na czynnik 1 (formy ogólnej, adsorbowana, organiczna i węglanowa w glebie oraz opad śniegu i zawartości Cu w kwiatach). Aczkolwiek analizując płaszczyznę wyznaczoną przez czynniki 1 i 3 (Ryc. 68) zauważyć można znaczne zróżnicowanie grup miejscowości: Żyglin Miasteczko Śl. i Brynica oraz Bibiela, Zbrosławice, Rybna, Boruszowice, względem czynnika 3 (główny wkład formy wymiennej). Świadczyć to może o podobieństwie tych lokalizacji ze względu na źródło pochodzenia formy wymiennej Cu. Obszary te mogą, więc podlegać dodatkowo innym źródłom zanieczyszczeń lub posiadać odmienną charakterystykę.

10 Dyskusja wyników

Środowisko przyrodnicze pozostające w zasięgu oddziaływania huty „Miasteczko Śląskie" poddane jest wpływom permanentnej imisji pyłów, które zawierają między innymi miedź jako pierwiastek bardzo charakterystyczny dla emisji zakładów przetwórstwa rud metali kolorowych.

Dlatego głównymi zasobami pierwiastków, środowisku przyrodniczym wokół huty „Miasteczko Śląskie", w tym miedzi są gleba oraz jej formy specjacyjne, imisja kierunkowa (strumień) i imisja całkowita (strumień) miedzi oraz ilości miedzi zdeponowane w okresie zimowym w śniegu. Równie ważna jest także zawartość miedzi w roślinach i ich częściach morfologicznych.

Zainteresowanie problemami skutków zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego Huty „Miasteczko Śląskie" można znaleźć w pracach badawczych wykonanych wcześniej w ramach szerokiego programu badawczego, mającego na celu pokazanie efektów zmian w poszczególnych elementach środowiska przyrodniczego obszarów pozostających w zasięgu oddziaływania zakładu przetwórstwa rud metali kolorowych [149, 150, 158].

Obecność permanentnej imisji na terenie obszarów pozostających w zasięgu oddziaływania emitorów przemysłowych wymaga, poza ustaleniem geochemicznego składu gleb, zwrócenia uwagi na chemiczne formy występowania wybranych pierwiastków w glebie, gdyż od nich zależy zarówno kierunek, jak i szybkość migracji w przekroju gleby, a także możliwość ich kumulacji przez korzenie wybranych gatunków roślin.

Problem zorientowanych skutków w odniesieniu do stopnia kumulacji metali ciężkich przez rośliny podniósł Kwapuliński i wsp., [155] Sarosiek i wsp. [156] oraz Górka i wsp. [157].

Należy również wspomnieć o rezultatach badań Rochel'a i in. [149, 158], dotyczących występowania talu i cynku w środowisku przyrodniczym wokół huty „Miasteczko Śląskie". W zakresie podjętej problematyki istotne są również wyniki badań Rochela i wsp. [150] dotyczące występowania metali ciężkich w glebie w sąsiedztwie huty po stronie zawietrznej oraz imisji wybranych metali w zasięgu jej oddziaływania [151].

Porównanie informacji zawartych w części teoretycznej pracy, jak i przytoczone w tym miejscu doniesienia różnych autorów informują, że miedź jako potencjalny pierwiastek charakterystyczny dla emisji huty „Miasteczko Śląskie" nie była przedmiotem kompleksowych badań w zakresie jej występowania w wybranych formach chemicznych bezpośrednio i potencjalnie biodostępnych w glebie oraz jej kumulacji przez różne gatunki

roślin. Ponadto brak badań nad występowaniem Cu w imisji kierunkowej zgodnie z „różą wiatrów" i głównymi kierunkami geograficznymi.

Gleba stanowi nie tylko miejsce kumulacji wielu zanieczyszczeń, ale także rodzaj filtru ochronnego w stosunku do związków migrujących z wód i sedymentujących z powietrza. Ponadto gleba jest początkowym i podstawowym ogniwem w łańcuchu troficznym: gleba-roślina-zwierzę-człowiek [72].

Zanieczyszczenie gleb związkami metali ciężkich jest główną przyczyną degradacji gleb. W celu oceny stopnia zanieczyszczenia gleb na terenie kraju z uwzględnieniem poszczególnych ich kategorii, na podstawie zawartości takich metali jak: Cd, Pb, Zn oraz Cu, IUNG opracował podział na sześć stopni ich zanieczyszczenia [73, 75, 76].

Graniczne zawartości miedzi w powierzchniowej warstwie gleb w zależności od rodzaju gleby, odpowiadają następującym stopniom zanieczyszczenia.

15-40 [mg/kg] – zawartość naturalna (gleby niezanieczyszczone),

30-70 [mg/kg] – zawartość podwyższona,

50-100 [mg/kg] – słabe zanieczyszczenie,

80-150 [mg/kg] – średnie zanieczyszczenie ,

300-750– silne zanieczyszczenie.

> 750 [mg/kg] – bardzo silne zanieczyszczenie

Badania nad stanem zanieczyszczenia gleb Polski metalami ciężkimi stworzyły możliwość powstania norm określających dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich w glebie lub ziemi w mg/kg suchej masy, które zostały zawarte w załączeniu do Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 09.09.2002 Dz. U. nr 165 poz. 1359 z dn. 04.10.2002 r. *w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi.* Określają one następujące dopuszczalne zawartości miedzi w glebie lub ziemi:

- 30 μgCu/g – obszar poddany ochronie,
- 150 μgCu/g – użytki rolne,
- 600 μgCu/g – tereny przemysłowe.

Na podstawie przyjętej klasyfikacji można stwierdzić, iż na analizowanym terenie występują gleby o charakterze użytków rolnych. Wyjątkiem jest miejscowość Strzybnica, gdzie zawartość miedzi w glebie osiąga zawartości charakterystyczne dla terenów przemysłowych, bardzo silnie zanieczyszczonych.

Ponadto przeprowadzone badania wykazały, że obecność miedzi w powierzchniowej warstwie gleby jest wielokrotnie wyższa w porównaniu do przeciętnego tła występowania miedzi w glebach Polski - 6,6 μg/g [5].

W tym miejscu zasadne będzie podkreślić, że przykładowo przeciętna zawartość w środowisku przyrodniczym Strzybnicy położonej najbliżej huty „Miasteczko Śląskie" jest około 10-100 razy wyższa w porównaniu do przeciętnego tła Polski, a gleba w Tworogu zawiera około 2-3 razy więcej miedzi w porównaniu do przeciętnego tła Polski.

Te porównania wskazują, że tereny przeciw zawietrzne wokół huty „Miasteczko Śląskie" także są poddane intensywnemu oddziaływaniu emisji tego zakładu przemysłowego, co na przykładzie przeprowadzonych przeze mnie badań zawartości miedzi w glebie sugeruje, że dotychczasowe mniemanie o poprawności lokalizacji zakładów przemysłowych po stronie zawietrznej względem siedlisk ludzkich i występowania roślinności jest niewystarczające.

Roślina, może pobierać jony miedzi zarówno z bezpośrednio z roztworu glebowego oraz z powierzchni stałych cząstek gleby, na których występuje jako forma wymienna. W roślinie jony miedzi przemieszczają się na zasadzie transportu apoplastycznego i symplistycznego, gdzie w ksylemie wytworzone zostaje ciśnienie hydrostatyczne przez korzenie i gradient potencjału wodnego, co sprawia powstawaniu pionowego ruchu wody i zawartych w nich jonów miedzi w kierunku nadziemnych części roślin.

Jest to jedną z przyczyn mojego zainteresowania występowaniem miedzi w częściach morfologicznych roślin, jakimi są korzeń, łodyga, liść i kwiat, a także w funkcji położenia segmentu łodygi.

Przeprowadzenie analizy specjacyjnej gleby należy uznać za konieczne, gdyż wszelkie badania pozwalające wykryć anomalie geochemiczne w oparciu o znajomość ogólnej zawartości pierwiastka są niewystarczające i posiadają ograniczone znaczenie naukowe, co nie jest bez znaczenia również dla wszelkich dyskusji nad stopniem narażenia ludności, roślin i zwierząt na tych endemicznych obszarach.

Celem określenia dostępności miedzi dla roślin, koniecznym było z jednej strony ustalenie ogólnej zawartości w glebie, aby móc nawiązać do wcześniejszych prac różnych autorów [159], a z drugiej określenie jej biodostępnych, chemicznych form, do których należy forma wymienna i zaadsorbowana. W piśmiennictwie niejednokrotnie zakres badań obejmował jedynie oznaczenia całkowitej zawartości miedzi w glebie, co nie jest do końca poprawne, gdyż przedmiotem migracji są biodostępne dla danej rośliny formy chemiczne występowania tego metalu. Powyższe spostrzeżenie jest uzasadnieniem przeprowadzonej analizy specjacyjnej gleby.

Dane zamieszczone w Tab. 10 oraz 11 wskazują, że zawartość miedzi w formach biodostępnych jest na ogół dwa do trzech razy większa niż w formach potencjalnie biodostępnych.

Nie możemy jednak zapominać, iż w przypadku wystąpienia kwaśnych deszczy, obniżających pH gleby uwolnienie takiej ilości jonów miedzi może wpłynąć w znaczny sposób na zawartość jej w glebie a w rezultacie także w roślinach.

W tym kontekście uwagę zwracają wyniki analiz gleby ze Strzybnicy gdzie formy potencjalnie biodostępne Cu są do 20 razy większe w porównaniu do bezpośrednio wymienionych.

Bieżące wahania w zawartości metali opisuje współczynnik korelacji (r), który z jednej strony wskazuje na kierunek zmian zawartości miedzi na tle zmian zawartości innych metali, a z drugiej strony informuje również o stopniu ich współzależności w dostrzeżonych zmianach.

W Tab. 44 oraz na Ryc. 40 przedstawiono współwystępowanie Cu z innymi formami pierwiastków w glebie w okresie wegetatywnym. Wszystkie formy miedzi w całym okresie wegetatywnym oraz w zimie są silnie skorelowane ze zmiana zawartości ołowiu, kadmu, niklu, cynku i żelaza, co świadczy o ścisłej ich współzależności, czyli o wspólnym źródle pochodzenia.

Ten fragment badań pokazał, że informacja o całkowitej zawartości danego pierwiastka w glebie jest również niewystarczająca dla oceny jego migracji w układzie gleba-roślina, toteż słuszne było przeprowadzenie analizy specjacyjnej pozwalającej wyróżnić chemiczne formy występowania miedzi, których ilość zmienia się zarówno w ujęciu obszarowym w poszczególnych miesiącach, a także w okresie kolejnych lat.

Dla potrzeb poprawnej interpretacji uzyskanych wyników badań nad występowaniem i wzajemnymi korelacjami w zmianach miedzi w roślinach, koniecznym było również określenie ilości miedzi w pyle. Określono opad kierunkowy miedzi nad badanym obszarem zgodnie z „różą wiatrów” (pyłomierz ruchomy) oraz opad kierunkowy z czterech kierunków geograficznych (pyłomierz kierunkowy stały) jak i opad całkowity (kuweta).

Na ogół imisja miedzi badana zarówno za pomocą pyłomierza ruchomego jak i stałego posiada bardzo wyrównane zawartości, wynoszące ok. 260 μg/g (Tab. 14).

O dużym znaczeniu w procesie wzbogacania warstwy powierzchniowej gleby w miedź świadczy imisja całkowita w formie rozpuszczalnej, jednakże zarówno w opadzie całkowitym (Tab. 19 i 20) jak i imisji kierunkowej (Tab. 14 i 16) każdorazowo obserwuje się nieznaczne większą zawartość miedzi w formie nierozpuszczalnej.

Natomiast, jeżeli wziąć pod uwagę kierunki geograficzne to forma rozpuszczalna miedzi osiąga większe wartości z kierunków zachodniego i północnego, natomiast forma nierozpuszczalna z kierunku wschodniego i południowego. Oznacza to, że pomimo

przeważających w Polsce wiatrów północno zachodnich na analizowane tereny nawiewana jest duża ilość miedzi w formie nierozpuszczalnej od strony huty „Miasteczko Śląskie" oraz Tarnowskich Gór [PIHM].

Z porównania wynika (Tab. 23 i 24), że mobilne formy miedzi w pyle stanowią mniejszą część w całkowitej zawartości miedzi, która jest dostępna dla roślin , ponieważ może być wbudowana w różne struktury krystaliczne lub związki chemiczne obecne w pyle zawieszonym.

W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że obszarowa zmienność występowania poszczególnych, chemicznych form miedzi w glebie determinowana była jego zróżnicowanym występowaniem w opadzie kierunkowym z czterech wyróżnionych kierunków geograficznych jak i opadem kierunkowym pyłu zgodnie z „różą wiatrów" i miedzi zmagazynowanego w opadach śniegu.

Natomiast analizując współzależność występowania miedzi z innymi pierwiastkami w imisji (strumień zanieczyszczeń) z poszczególnych kierunków świata w latach 2002-2005 (Tab. 49) zawartość miedzi zmieniała się wprost proporcjonalnie z większością analizowanych pierwiastków, głównie w roku 2003, (jest to rok o największych wartościach zanieczyszczeń), i to z kierunku północnego wschodu, co może być potwierdzeniem, że głównym źródłem zanieczyszczeń w tym roku była huta „Miasteczko Śląskie". W następnych latach po wprowadzeniu zmian technologicznych w hucie emisja spalin malała. Należy dodać, iż wprost proporcjonalny charakter zmian w imisji miedzi z innymi pierwiastkami dotyczył głównie formy rozpuszczalnej w pyle.

Zawartość Cu w poszczególnych miejscowościach w śniegu jest zróżnicowana od 200,69 μg/g w Zbrosławicach (najdalej od punktowego źródła emisji) do 468,87 μg/g w Strzybnicy i jest charakterystycznie duża jak w przypadku otoczenia elektrowni węglowych [167]. Natomiast współwystępowanie miedzi z innymi pierwiastkami w śniegu jest bardzo zróżnicowane zarówno ze względu na miejscowość jak i na okres poboru, co wynika z niejednorodnej charakterystyki fizycznej śniegu (duże, małe płatki) jak i budowy krystalicznej.

Obserwuje się bardzo silną współzależność zmiany zawartości miedzi z zawartością ołowiu zarówno w funkcji czasu jak i w ujęciu obszarowym, co wskazuje wyraźnie na ich wspólne źródło pochodzenia, jako charakterystycznych pierwiastków dla emisji zakładów przetwórstwa rud metali kolorowych, obecnych w przykorzeniowej części gleby jak i pyle osiadłym oraz opadzie śniegu.

Dlatego przyjęta jako kryterium przeciętna zawartość miedzi w wyróżnionych wyżej głównych źródłach zasobów związków miedzi dla roślin pozwoliła ułożyć następujące ich zestawienie:

- całkowita zawartość miedzi (w Strzybnicy) - średnia geometryczna na końcu okresu wegetacyjnego – 477,62 μg/g,
- Cu obecna w formie wymiennej w glebie – 25,80 μg/g,
- Cu obecna w formie zaadsorbowanej – 20,49 μg/g,
- Cu obecna w formie połączeń organicznych – 135,93 μg/g,
- Cu obecna w formie węglanów – 187,00 μg/g,
- tłowa imisja Cu z kierunku wschodniego - 55,57 μg/g (10 pecentyl),
- tłowa imisja Cu z kierunku zachodniego – 42,11 μg/g,
- tłowa imisja Cu z kierunku północnego – 51,13 μg/g,
- tłowa imisja Cu z kierunku południowego – 15,25 μg/g,
- imisja maksymalna Cu z kierunku wschodniego – 2180,25 μg/g,
- imisja maksymalna Cu z kierunku zachodniego – 1008,90 μg/g,
- imisja maksymalna Cu z kierunku północnego – 2215,24 μg/g,
- imisja maksymalna Cu z kierunku południowego – 2125,10 μg/g,
- opad całkowity Cu – przeciętna imisja form rozpuszczalnych – 193,00 μg/g,
- opad całkowity Cu – przeciętna imisja form nierozpuszczalnych – 206,49 μg/g,
- zawartość Ci w śniegu – 468,87 μg/g (udział form rozpuszczalnych stanowi 63 % ilości form nierozpuszczalnych).

Przedstawione powyżej informacje również przekonują jednoznacznie, że przeprowadzone badania specjacyjne gleby były konieczne, bowiem tylko te badania pozwalają określić rzeczywiste, biodostępne formy miedzi, które podlegają kleszej migracji w przekroju gleby.

Okazuje się, że tendencje zmian przeciętnych zawartości miedzi w roślinach odpowiadają zmianom zawartości miedzi w głównych zasobach tego pierwiastka [161].

Podkreślić należy, że przeciętna zawartość miedzi w roślinach rosnących na glebach Polski mieści się w granicach od 5 do 30 μg/g co jest niższym stężeniem w porównaniu do wyników przedstawionych w mojej pracy. Zatem na badanym obszarze (Tworóg, Boruszowice, Zbrosławice, Strzybnica, Rybna) obecność miedzi jest wielokrotnie wyższa w porównaniu do przeciętnej ilości zawartości tego pierwiastka w roślinach rosnących na ziemiach Polski.

Tak szczegółowo określone zasoby związków miedzi umożliwiają przeprowadzenie wiarygodnej dyskusji nad oceną kumulacji miedzi w wybranych gatunkach roślin.

Właściwości kumulacyjne wybranych 23 gatunków roślin opisują ustalone ogólne charakterystyki statystyczne występowania miedzi dla poszczególnych części morfologicznych wszystkich roślin (Tab. 26) oraz w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi rośliny (Tab. 40) z terenu Tworoga, Boruszowic, Zbrosławic, Strzybnicy i Rybnej (Tab. 31), a także by nie poszerzać w sposób nadmierny części dokumentacyjnej obejmującej 23 gatunki roślin, przedstawiono szczegółowe charakterystyki statystyczne tylko następujących gatunków roślin: babka lancetowata, blekot polny, bylica piołun, dziewanna wielokwiatowa, marchew zwyczajna, mniszek pospolity, nawłoć pospolita, pokrzywa zwyczajna, słonecznik bulwiasty (Tab. od 27 do 39).

Jednocześnie w (Tab. od 36 do 39) podano środowiskowe zawartości miedzi w poszczególnych częściach morfologicznych roślin w ujęciu obszarowym, które zgodnie z interpretacją w piśmiennictwie, odpowiadają 10 percentylowi [153], a także maksymalne stężenia metalu o charakterze incydentalnym – 90 percentyl.

Zatem także podjęto próbę porównania zawartości miedzi, odpowiadającej średniej geometrycznej w poszczególnych częściach morfologicznych 4 gatunków roślin zebranych na terenie badanym (Tworóg, Boruszowice, Zbrosławice, Strzybnica i Rybna) - Ryc. 30 oraz od 33 do 36. Stwierdzono, że największą ilość miedzi rośliny kumulowały w korzeniach, a w drugiej kolejności w liściach. Jednocześnie analizując przeciętną zawartość Cu w wybranych gatunkach roślin (Ryc. od 30 do 32) widzimy, że najwięcej miedzi zdeponowanej w roślinach znajduje się w pokrzywie zwyczajnej, mniszku pospolitym i nawłoci pospolitej na terenie Strzybnicy oraz Tworoga.

Analiza rycin (Ryc. od 30 do 36) ilustrujących zawartość metali ciężkich w poszczególnych roślinach i ich częściach morfologicznych w ujęciu obszarowym, potwierdza znaną z piśmiennictwa tezę największego kumulowania większości metali (w tym miedzi) w korzeniu, a następnie w liściu i kwiecie [1]. Podkreślić należy również fakt, że właściwości kumulacyjne w zakresie dystrybucji w występowania metali (w tym miedzi) w danej roślinie mają charakter regionalny [154]. Warto tu również wspomnieć o koncepcji pojemności chemoekotoksykologicznej danego siedliska wybranego gatunku roślin [165, 166].

Uzyskane wyniki badań nad występowaniem i współwystępowaniem miedzi w wybranych częściach morfologicznych roślin posiadają duże znaczenie w aspekcie farmakologicznym, mianowicie poszczególne, wybrane części mogą stanowić surowiec zielarski.

Analiza prac cytowanych wyżej autorów wskazuje, że w długim okresie czasu w celu śledzenia tendencji zmian w stopniu obciążenia roślin miedzią mogą być również

wykorzystywane zawartości odpowiadające 95 percentylowi. Toteż jako układ odniesienia w badaniach prospektywnych na tym terenie lub mającym na celu określenie oddziaływania emisji huty w stronę zawietrzną mogą być wykorzystywane równorzędnie zawartości odpowiadające 10 i 95 percentylowi, w przedstawionych wyżej gatunkach roślin [162].

Niestety nie możliwe było bezpośrednie porównanie wyników innych autorów, gdyż w większości przypadków dyskusje nad kumulacją danego pierwiastka w tym miedzi, autorzy odnosili się do całkowitej zawartości tego pierwiastka w glebie [119].

Uzupełnieniem oceny właściwości fitokumulacyjnych badanych roślin na analizowanym terenie są ustalone współczynniki ekotoksykologiczne, a mianowicie: współczynnik specyficznej kumulacji, indeks geokumulacyjny oraz współczynnik wzbogacenia, które charakteryzują ekotoksykologię środowiska przyrodniczego [165, 166].

Współczynnik specyficznej kumulacji informuje o specyficznej zdolności pobierania pierwiastków przez roślinę na tle średniej zawartości danego pierwiastka w innych gatunkach roślin, występujących na tym samym siedlisku.

Ilustracją tego zagadnienia są ustalone współczynniki specyficznej kumulacji dla poszczególnych części morfologicznych 10 garunków roślin z terenu badanego, takich jak: mniszek pospolity, bylica pospolita, dziewanna wielkokwiatowa, krwawnik pospolity, pokrzywa zwyczajna, nawłoć pospolita, bylica piołun, blekot pospolity, słonecznik bulwiasty (Tab. 75). Współczynnik ten pozwala różnicować badane gatunki w porównaniu do przeciętnej zawartości miedzi w roślinach z badanego obszaru. Uzyskane współczynniki specyficznej kumulacji miedzi w funkcji położenia segmentu rośliny pozwalają określić tendencje zmian chemotoksykologicznych w oparciu o dane dla pokrzywy zwyczajnej, nawłoci pospolitej i bylicy piołun, co jest zgodne z piśmiennictwem dotyczącym innych terenów przemysłowych

Na badanym terenie największe wartości współczynnika charakteryzowały korzeń pokrzywy zwyczajnej oraz krwawnika pospolitego i nawłoci pospolitej.

Większe współczynniki specyficznej kumulacji obserwowane w poszczególnych miejscowościach (Strzybnica, Tworóg) odzwierciedlały nie tylko różnicę biodostępnych zasobów miedzi w glebie i pyle osiadłym, lecz także charakterystyczne wybiórcze zdolności do kumulowania miedzi przez badane rośliny. Dlatego wielkość ta może być wykorzystana do różnicowania gatunków roślin bytujących w tych samych warunkach siedliskowych pod kątem ich wybiórczej zdolności do kumulowania metali ciężkich.

Dynamikę zmian środowiskowych zawartości wybranych metali w odniesieniu do okresu przedindustrialnego określa współczynnik wzbogacenia, zaproponowany przez Buat-Menarda [82].

Na podstawie otrzymanych wartości współczynników wzbogacenia charakteryzujących poszczególne części morfologiczne roślin stwierdzono, że na badanym terenie (Tworóg, Boruszowice, Zbrosławice, Strzybnica i Rybna), bardzo silnie a nawet ekstremalnie zanieczyszczone były liście i kwiaty krwawnika pospolitego, pokrzywy zwyczajnej oraz bylicy piołun. Przykładowo wartość współczynnika wzbogacenia dla liści pokrzywy zwyczajnej oraz krwawnika pospolitego występujących na terenie Strzybnicy wynosiły odpowiednio 40,04 i 47,98 a kwiatu bylicy piołun (również na terenie Strzybnicy) wyniosła aż 53,79. Zasadnym jest odwołać się do podobnych danych Kwapuliński, Urban [152].

Mniejsze wartości tych współczynników mówiące o średnim i znaczącym zanieczyszczeniu uzyskano dla poszczególnych części morfologicznych mniszka pospolitego i nawłoci pospolitej. Pozostałe rośliny cechowało średnie i minimalne zanieczyszczenie.

Posługując się indeksem geokumulacyjnym zgodnie z interpretacją Müllera [87] możemy ocenić obciążenie gleby i roślin danym metalem ciężkim.

Na podstawie wartości indeksu geokumulacyjnego badane tereny (Tworóg, Boruszowice, Zbrosławice, Strzybnica i Rybna) są średnio zanieczyszczone. Do roślin, w których indeks osiągał wartości od 1,19 do 1,31 (świadczące o średnim zanieczyszczeniu) należą: pokrzywa zwyczajna (korzeń), krwawnik pospolity (korzeń), nawłoć pospolita (kwiat i korzeń), bylica piołun (wszystkie części morfologiczne).

Porównanie wartości wszystkich współczynników ekotoksykologicznych oraz ich interpretacje zgodnie ze źródłowym piśmiennictwem [82, 84, 86, 87] wskazuje, że proces kumulacyjny dobrze odwzorowują przede wszystkim współczynnik specyficznej kumulacji.

Badania specjacyjne gleby przeprowadzone na badanych terenach, sugerują możliwość wystąpienia różnych interakcji na poziomie wchłaniania jonów Cu z glebowego roztworu lub pyłu osiadłego, a także konkurencji o receptor z innymi pierwiastkami.

Podsumując: zarówno ze względu na stwierdzone właściwości kumulacyjne roślin jak i również popularność ich występowania (dominacja i sukcesja), pokrzywa zwyczajna, krwawnik pospolity i nawłoć pospolita można zaliczyć do jednych z najbardziej uniwersalnych bioindykatorów. Ponadto szczególną rolę odgrywa korzeń jako miejsce o największej zawartości miedzi. Łodyga roślin służy jedynie jako przekaźnik tego pierwiastka do kolejnych części morfologicznych rośliny.

Badania przeprowadzone dla 23 gatunków roślin (Tab. 53) wykazują, że rośliny mogą się odróżniać nie tylko zestawem współzależnych zawartości poszczególnych pierwiastków z miedzią ale również brakiem wybranych relacji. Ponadto mogą mieć miejsce inne kierunki zmian i siła w funkcji zmian zawartości innych pierwiastków.

Przykładowo zauważyć można silny synergizm miedzi z ołowiem, manganem, niklem, chromem i żelazem na (Ryc. 52. oraz Tab. 53 i 54). Spośród 23 rozpatrywanych gatunków (Tab. 53), tylko w babce lancetowatej i glistniku jaskółcze ziele miedź dyskryminowała ołów i żelazo w pozostałych przypadkach żelazo i ołów wykazują synergizm względem miedzi.

Do gatunków roślin, w których wykazana została wysoka współzależność miedzi z innymi pierwiastkami należą: dziewanna fioletowa i pokrzywa zwyczajna (wysoka współzależność w stosunku do wszystkich analizowanych pierwiastków występująca głównie w korzeniu rośliny) a ponadto jaskier polny oraz nawłoć pospolita.

Wysoki współczynnik korelacji opisujący zmiany zawartości miedzi i ołowiu (0,60-0,96) dotyczy w mniszka pospolitego, bylicy piołunu, nawłoci pospolitej, pokrzywy zwyczajnej i jaskra polnego. Z kolei istotnie duży współczynnik korelacji (0,63-0,93) pomiędzy zmianą zawartości miedzi i manganu charakteryzuje bylicę pospolitą, pokrzywę zwyczajną, nawłoć pospolitą, i jaskier polny.

Potwierdzono zgodnie z piśmiennictwem [160] współwystępowanie miedzi z innymi metalami w poszczególnych częściach morfologicznych roślin –Ryc. 53 i 54. W sposób ogólny, największy synergizm miedzi z poszczególnymi pierwiastkami występuje w liściach i korzeniu, co jest oczywiste, gdyż te części roślin są najbardziej narażone na działanie zanieczyszczeń.

Szczegółowe spostrzeżenia omówione w rozdziale 8.4.4, dotyczące współwystępowania miedzi z innymi metalami w roślinach, potwierdzają pogląd o spójności chemotoksykologicznej między badanymi obszarami, będącymi pod wpływem zanieczyszczeń jednopunktowego źródła emisji jakim jest huta „Miasteczko Śląskie". Analiza PCA typuje dwie miejscowości (Strzybnicę i Tworóg) znacznie różniące się pod względem takich czynników jak: główny wkład zawartości formy ogólnej, adsorbowanej, organicznej i węglanowej w glebie oraz opadu śniegu i zawartości Cu w kwiatach bylicy piołun. To zróżnicowanie może być wynikiem podlegania wpływom tych obszarów przez źródła zanieczyszczeń (np. bliskość drogi, inne zanieczyszczenie antropogeniczne lub naturalne itp.) lub zależeć mogą od specyfiki obszaru (ukształtowanie terenu, rodzaj podłoża, itp.).

W odniesieniu do korelacji jednoczesnych zmian zawartości miedzi z innymi metalami charakterystycznymi pierwiastkami na badanym obszarze dostrzeżono także ołów, żelazo,

cynk co świadczyć może o wspólnym źródle pochodzenia tych zanieczyszczeń jakim jest huta „Miasteczko Śląskie". Wyraźny jest również silny antagonizm miedzi z wapnem. W tym kontekście zrozumiałe jest także, że interakcje miedzi z innymi metalami w roślinach nawiązują do współwystępowania miedzi z innymi metalami w glebie, śniegu i pyle osiadłym.

Migrację Cu w środowisku obrazuje także fakt, że miedź wykazywała silne korelacje z innymi pierwiastkami w glebie i pyle w roku 2003 natomiast w roślinach rok później w 2004 roku.

Interesujące jest również, iż forma wymienna jest bardzo silnie skorelowana z ogólną zawartością miedzi w roślinach lub w poszczególnych częściach morfologicznych bylicy piołun. Wnioskować więc można, iż na zawartość miedzi w roślinach największy wpływ ma najbardziej mobilna jej forma - wymienna. Na podstawie analizy PCA stwierdzono ponadto, że formy Cu w glebie: adsorbowana, organiczna i węglanowa są ze sobą silnie dodatnio skorelowane lecz, nie są związane z formą wymienną. Bliskie położenie na wykresie formy wymiennej wskazuje, że za zawartość Cu w łodygach odpowiedzialna może być właśnie ta forma co bardzo podkreśla znaczenie transpiracji Cu z wodą. Stosunkowo silna dodatnia korelacja ogólnej ilości Cu w roślinach z formami Cu w łodygach wskazuje, że to głównie w tej części rośliny kumuluje się Cu. Należy również zwrócić uwagę na silną korelację formy rozpuszczalnej opadu całkowitego i zawartości miedzi w korzeniu bylicy piołun.

Na zakończenie przedstawionej dyskusji, na podstawie krajowego i zagranicznego piśmiennictwa, muszę podzielić się subiektywnym spostrzeżeniem, iż na temat roli emisji źródła punktowego, jakim jest huta „Miasteczko Śląskie", zrealizowano po raz pierwszy tak szeroki zakres badań dotyczący intoksykacji roślin.

Określenie w sposób wyczerpujący dostępnych ilości miedzi dla roślin obejmowało zawartości tego pierwiastka w formach chemicznych bezpośrednio biodostępnych (forma wymienna i zaadsorbowana) oraz potencjalnie biodostępnych w strefie przykorzeniowej, ogólną zawartość w formie rozpuszczalnej i nierozpuszczalnej w imisji kierunkowej i zgodnie z danymi kierunkami napływu emisji, w śniegu (jako depozyt dla gleby w okresie roztopów i w ciągu okresu wegetacyjnego).

Nadmienić należy, że podjęcie dyskusji było utrudnione z uwagi na brak wcześniejszych prac dotyczących huty Miasteczko Śląskie a ewentualne odniesienie się do obszarów innych hut było bardzo trudne, bowiem zarówno emisja jak i „róża wiatrów" bardzo się różnią.

Zarówno zastosowana technika analizy instrumentalnej, jak i troska o reprezentatywne ilości materiału biologicznego w celu przeprowadzenia analizy chemicznej sprawiają, że wraz z opracowaniem statystycznym uzyskane wyniki mogą być przydatne dla wszelkich porównań przeprowadzanych podczas innych badań o charakterze ekotoksykologicznym, a także argumentują za poprawnością wysuniętych wniosków.

11 Wnioski

1. Procedura badań dotyczących migracji metali w środowisku przyrodniczym (opad – gleba - roślina) powinna uwzględniać określenie biodostępnych form miedzi, obliczenie współczynników ekotoksykologicznych oraz dokonanie oceny względnych właściwości kumulacyjnych wybranych roślin jako potencjalnych bioindykatorów Cu.
2. Na ogólne zasoby miedzi, posiadające znaczenie dla łańcucha troficznego człowieka, składają się składają się zarówno bezpośrednio jak i potencjalnie biodostępne chemiczne jej formy występujące w glebie, rozpuszczalne ilości w opadzie całkowitym i kierunkowym oraz w śniegu.
3. Przeprowadzone badania potwierdziły braki w dotychczasowych ocenach migracji metali w środowisku przyrodniczym wokół huty „Miasteczko Śląskie" polegające m.in.na niewykorzystaniu analizy specjacyjnej gleb.
4. Zawartość miedzi, odpowiadająca 10 percentylowi oraz średniej geometrycznej można wykorzystać jako układ odniesienia w badaniach perspektywicznych nad migracją tego pierwiastka.
5. Bardzo dobrym i uniwersalnym bioindykatorem w ocenie wpływu huty „Miasteczko Śląskie" jest pokrzywa zwyczajna (Urtica dioica L).
6. Pomocnymi gatunkami roślin w ocenie zasięgu oddziaływania huty „Miasteczko Śląskie" są:
    - pokrzywa zwyczajna, mniszk pospolity, bylica piołun - na postawie charakterystyki statystycznej
    - dziewanna fioletowa, pokrzywa zwyczajna, jaskier polny oraz nawłoć pospolita - na podstawie dwuczynnikowej analizy korelacyjnej
    - pokrzywa zwyczajna, kwawnik pospolity oraz nawłoć pospolita - na podstawie przeanalizowanych współczynników ekotoksykologicznych.
7. Potwierdzono znaną w piśmiennictwie prawidłowość, że największa zawartość miedzi występowała w korzeniach roślin a następnie w liściach. Łodyga roślin służy jedynie jako przekaźnik tego pierwiastka do kolejnych części morfologicznych rośliny.
8. Rolę emisji huty „Miasteczko Śląskie" w odniesieniu do środowiska przyrodniczego pozwalają ocenić wyniki analizy zawartości Cu w strumieniu zanieczyszczeń napływającym zgodnie z „różą wiatrów" (pyłomierz ruchomy) oraz w wybranych kierunków geograficznych (pyłomierz kierunkowy stały).

9. Wszystkie programy biomonitoringowe oraz takie, które mają na celu rozpoznanie właściwości kumulacyjnych wybranych gatunków roślin powinny zawierać analizę specjacyjną gleby w odniesieniu do danego metalu np. Cu.

10. Streszczenie

Tytuł pracy: „Migracja miedzi w środowisku przyrodniczym w zasięgu oddziaływania imisji pyłów huty Miasteczko Śląskie”

Słowa kluczowe: metale ciężkie, miedź, intoksykacja, współczynniki ekotoksykologiczne, pył osiadły

Celem pracy było uzyskanie materiału ilustrującego migrację Cu w środowisku przyrodniczym wokół huty „Miasteczko Śląskie” czyli:

1. określenie zawartości miedzi w glebie i jej formach specjacyjnych,
2. występowanie rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych form Cu w opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy), opadzie całkowitym i w śniegu
3. określenie zawartości miedzi w roślinach i ich częściach morfologicznych (kwiat, łodyga, liść, korzeń) w ujęciu obszarowym, w latach 2002-2006.

W części teoretycznej przedstawiono zagadnienie biodostępności pierwiastka śladowego jakim jest miedź oraz wpływ, jaki wywiera na nią odczyn gleby. Opisano jej naturalne pochodzenie i formy, w jakich występuje. Zwrócono także uwagę na antropogeniczne źródła tego pierwiastka i zawartość jego w wodzie i powietrzu.

Dużo miejsca poświęcono na omówienie roślinnych mechanizmów pobierania metali ciężkich z gleby, przedstawiając najnowsze teorie dostępne w piśmiennictwie na temat roślinnych transporterów jonów metali w plazmalemmie. Poruszono także temat dystrybucji metali w organizmie roślinnym. Obszernie scharakteryzowano interakcje miedzi z innymi pierwiastkami w roślinach a także jej toksyczne oddziaływanie na roślinę oraz konsekwencje depozycji miedzi w organizmie człowieka. Ponadto dokonano syntezy właściwości wybranych gatunków roślin będących przedmiotem badań.

Do badań wytypowano obszary administracyjne Boruszowic, Tworoga, Zbrosławic, Strzybnicy i Rybnej.

Następnie omówiono metodykę badań obejmującą: czas i zasady zbioru próbek oraz preparatykę próbek gleby, pyłu, śniegu oraz roślin. Glebę i rośliny po wstępnej obróbce, mineralizowano stężonym kwasem 65% HNO_3 (V) na gorąco według Ostrowskiej. Dodatkowo przeprowadzono analizę specjacyjną gleby metoda Rudd’a, uzyskując formy biodostępne oraz potencjalnie biodostępne. Zbadano pył (opad całkowity, z czterech

kierunków i opad stały), z którego wydzielono frakcje rozpuszczalne i nierozpuszczalne miedzi w wodzie. Zawartość miedzi w roślinach, glebie, śniegu i pyle oznaczono metoda atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (AAS) z zastosowaniem lamp z katodą wnękową oraz płomienia acetylen-powietrze.

Zawartość metali w glebie, pyle, śniegu oraz poszczególnych częściach morfologicznych 23 gatunków roślin scharakteryzowano za pomocą następujących pojęć statystycznych: średnia arytmetyczna, średnia geometryczna, odchylenie standardowe, najbardziej statystycznie prawdopodobny zakres jej występowania, zawartość odpowiadająca 10 i 95 percentylowi oraz analizę rozkładu występowania wraz z określeniem współczynników charakteryzujących krzywą częstości występowania (współczynniki skośności i kurtozy).

Ponadto omówiono współwystępowanie miedzi z innymi metalami w glebie i jej formach specjacyjnych, opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) i całkowitym (kuweta) w śniegu oraz roślinach i ich częściach morfologicznych (kwiat, łodyga, liść, korzeń).

Stopień zanieczyszczenia środowiska określono za pomocą wyznaczonych współczynników ekotoksykologicznych: współczynnika wzbogacenia, indeksu geokumulacyjnego oraz współczynnika specyficznej kumulacji w poszczególnych gatunkach roślin w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi rośliny oraz jej części morfologicznej (kwiat, łodyga, liść, korzeń).

Ocenę migracji miedzi w środowisku przyrodniczym w zasięgu oddziaływania imisji pyłów huty „Miasteczko Śląskie” wykonano w oparciu o wyniki analizy czynników głównych (PCA).

12 Summary

Thesis: "Copper migration in the natural environment influenced by dust immission from the Miasteczko Śląskie foundry "

Key words: heavy metals, copper, intoxication, ecotoxicological factors, dustfall

The goal of this study was to obtain material illustrating the migration of Cu in the natural environment around the Miasteczko Śląskie foundry, that is:

1. determination of copper content in soil and its speciation forms,
2. the occurence of soluble and insoluble forms of Cu in the directional dustfall (the dust meter stationary and mobile) and total dustfall in the snow and
3. determination of copper in plants and their morphological parts (flower, stem, leaf, root) in territorial terms, in years 2002-2006.

The theoretical part presents a problem of bioavailability of cooper as a trace element and how it is affected by pH of the soil. It also describes cooper's natural origin and form in which it appears. Anthropogenic sources of this element, and its content in water and air, were also noted.

A significant part of the study was devoted to discuss plants mechanisms for collecting heavy metals from soil, presenting the latest theories in available literature about plant transporters of metal ions in plasmalemma. The distribution of metals in a plant was also discused. The interaction of copper with other plant elements, its toxic effect on plants and the consequences of copper deposition in human body, were widely charactarized. In addition, a properties synthesis of specific plant species, that are subject of the research, was made.

The selected administrative areas were used for research: Boruszowice, Tworóg, Zbrosławice, Strzybnica and Rybna.

Further, the methodology of research was desscribed, including: the time and rules for sampling and preparation of soil, dust, snow, and plants samples. Soil and plants, after a pre-treatment, were mineralized in high temperature with concentrated 65% acid - HNO3 (V), according to Ostrowska's method. In addition, a speciation analysis of the soil, according to Rudd's method, was performed to obtain bioavailable and potentially bioavailable forms. Dust was also analised (total dustfall, from four directions and constant dustfall), from which both, soluble and insoluble in water, fractions of copper were isolated. The copper content in plants,

soil, snow and dust was determined by atomic absorption spectrometry (AAS), using hollow cathode lamps and air-acetylene flame.

Metal content in soil, dust, snow and particular parts of 23 morphological plant species were characterized by the following statistical concepts: arithmetic mean, geometric mean, standard deviation, the most likely range of metal occurance, the content corresponding to 10 and 95 percentyl and distribution analysis of occurrence, with the determination of factors characterizing the frequency curve (factors of skewness and kurtosis).

Furthermore the coexistence of copper with other metals in soil and its speciation forms, directional (the dust meter stationary and mobile) and total dustfall (cuvette) in the snow, plants and their morphological parts (flower, stem, leaf, root) was discussed.

The degree of enviromental pollution was determined by the designated ecotoxicological factors: factor of enrichment, geocummulating index, factor of specific accumulation in specific plant species, as a function of the plant's stem's segment height and its morphological part (flower, stem, leaf, root).

The evaluation of copper migration in the natural environment influenced by dust immission from the Miasteczko Śląskie foundry was based on the results of the main factors analysis results (PCA).

13 Literatura

[1] Kabata-Pendias A., Pendias H.,: Biochemia pierwiastków śladowych. Warszawa PWN 1999

[2] Ruszkowska M., Kusio M., Sykut S.,: Bilans miedzi w zależności od rodzaju gleby i nawożenia w warunkach doświadczenia lizymetrycznego. Zesz. Nauk. Komit. „Człowek i Środowisko", (14), 67-72, 1996

[3] Rius T.,: Application of pattern recognition to speciation data of heavy metal in suspended particulates of urban air. J. Chemometr., (3), 139-150, 1988

[4] Kabata-Pendias A., Motowicka – Terelak T.: Metale ciężkie i siarka w roślinie wskaźnikowej jako podstawa przestrzennej gospodarki gruntami w kraju. Raport projektu KBN 4 S401 05104, 36, 1996

[5] Terelak H., Stuczyński T., Motowicka – Terelak T., Piotrkowska M.: Zawartość Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i S w glebach województwa katowickiego i Polski. Arch. Ochr. Środ., (23), 167-180, 1997

[6] Kabata-Pendias A.: Wyznaczanie tła zawartości metali śladowych w glebach. Kraj. Konf. „Geologiczne aspekty ochrony środowiska". Kraków: AGH 1991

[7] Encyklopedia geograficzna świata. T.9. Ziemia. Kraków: PAN 1997

[8] Kowaliński S., Gonet S.: Materia organiczna gleb. W: Gleboznawstwo.: Red. S. Zawadzki. Warszawa: PWRiL, 296-311, 1999

[9] Kabata-Pendias A., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1976

[10] Wiąckowski S.: Ekologia ogólna. Bydgoszcz: oficyna wydawnicza BRANTA 1998

[11] PaszkoT., Gąszczy R., Muszyński P.: Badanie antagonistycznych oddziaływań między ołowiem i miedzią a chromem, niklem, kobaltem, kadmem, oraz cynkiem w glebach mineralnych. W: Zesz. Nauk. Komit. „Człowiek i Środowisko" – ołów w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. PAN. 21:281-288, 1998

[12] Kabata-Pendias A., Pendias H., Trace elements in soils and plants. Boca Raton, Floryda: CRC – Press, 365, 1992

[13] Czerwiński W.: Fizjologia roślin. Warszawa: PWN 1980

[14] Kopcewicz J., Lewak S.: Fizjologia roślin. Warszawa: PWN 2002

[15] Rostański A.: Zawartość metali ciężkich w glebie i roślinach z otoczenia niektórych emitorów zanieczyszczeń na Górnym Śląsku. Arch. Ochr. Środ., 3-4:181-189, 1997

[16] Woźny A.: Ołów w komórkach roślinnych: pobieranie, reakcje, odporność. Poznań: SORUS 1995

[17] Jacniacki K.: Środowisko przyrodnicze i jego ochrona. Warszawa: Ludowa Spółdzielnia Wydawnicza 1989

[18] Zawadzki S.: Powstawanie gleb. Gleboznawstwo. Red.: S. Zawadzki. Warszawa: PWRiL, 21-33, 1999

[19] Fotyma M., Mercik S.: Chemia rolna. Warszawa: PWN 1995

[20] Zakrzewski S.F.: Podstawy toksykologii środowiska. Warszawa: PWN 1995

[21] Radlicz-Rühlowa H., Wiśniowska - Żelichowska M.: Podstawy geologii. Warszawa:WSiP 1988

[22] Siuta J.: Gleba - diagnozowanie, stan i zagrożenia. Warszawa; Instytut Ochrony Środowiska 1995

[23] Nriagu J.O.: Global metal pollution. Poisoning biosphere?. Environment., 32, 7-33, 1990

[24] Bargagli R., Barghigiani C., Siegel B.Z., Stepel S.M.: Trace metal anomalies in surface soilos and vegetation on two active island volcanoes: Stromboli and Vulcano (Italy). Sci. Total Environ., (102), 209-222, 1991

[25] Seńczuk W.: Toksykologia. Wyd. 3, Warszawa: PZWL 1999

[26] Barcan V., Kovnatsky E.: Soil surface geochemical anomalies around the copper – nickel metallurgical smelter. Water Air Soil Pollut., (103), 197-218, 1998

[27] Abdel-Saheb I., Schwab A.P., Banks M. K., Hetrick B.A.: Chemical characterization of heavy-metal contaminated soil in southeast Kansas. Water Air Soil Pollut.,(78), 73-82, 1994

[28] Dudka S., Ponce-Hernandez R., Tate G., Hutchinson T.C.: Forms of Cu, Ni, and Zn in soil Sudbury, Ontario and the metal concentrations in plants. Warer Air. Soil Pollut., (90), 531-542, 1996

[29] Karczewska A.: Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność. Zesz. Nauk. AR Wroc. 432, Rozpr. 58, Wrocław, 160, 2002

[30] Rosada J.: Ekologiczne aspekty wykorzystania obszarów objętych oddziaływaniem emisji hut miedzi do upraw rolniczych. Progress in Plant Protection / Postępy w Ochronie Roślin, 47 (1), 2007

[31] Rosada J., Grzesiak J.: Condition of agrocenoses in the protective zone and external belt threatened by emissions of Copper Foundry “Głogów”.. W: “New Agrochemicals and their Safe Use for Health and Environment” (H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski, red.). Chemistry for Agriculture Vol. (5), Czech–Pol–Trade, Prague–Brussels, 850 , 698–703, 2004

[32] Spychalski W., Rosada J.: Zinc in soils from the emission zone of the „Głogów" Copper Smelter and their speciation by sequential extraction.. W: "Development in Production and Use of New Agrochemicals" (H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski, red.). Chemistry for Agriculture (6), Czech–Pol–Trade, Prague–Brussels, 1029, 484–489, 2005

[33] Rosada J.: Factors influencing the uptake of heavy metals by crops plants in the region of industrial emissions.. W: "Chemistry and Biochemistry in the Agricultural Production, Environment Protection, Human and Animal Health" (H. Górecki, Z. Dobrzański, P. Kafarski, red.). Chemistry for Agriculture, 7, Czech–Pol–Trade, Prague–Brussels, 996, 589–591, 2006

[34] Pacyna J.M.: Atmospheric emissions of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry. W: "Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment" (T.C. Hutchinson, K.M. Mecma, red.). SCOPE 31, J. Wiley, New York, 69–87, 1987

[35] Baluk A., Chudziński B., Dec J.: Heavy metal contamination of soil around the copper Works „Głogów" and the relevant phytotoxicity. Pollutants in Environment, (1), 7-10, 1991

[36] Freedman B., Hutchinson T.C.: Can.J.Bot., (58), 108, 1980

[37] Górecki H.: Metale ciężkie w nawozach fosforowych I wieloskładnikowych. Przemysł Chemiczny, (69), 5-9, 1990

[38] Czyżyk F.: Wpływ ścieków na skład chemiczny gleb. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 418, 571-576

[39] Siepak J., Elbanowska H., Kozacki L.: Arrangement contamination of soil by heavy metals near public main roads in the City of Poland. Pol. J. Environ. Stud., (5), 45-48, 1996

[40] Gronie L.: Atmospheric fallouts of organochlorides and heavy metals in the Paris area (France). Sci. total Environ., (126), 165-172, 1992

[41] Valerino F., Bresccianini C.: Sources and atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in two Italian towns (Genua and La Spezia). Sci. Total. Environ., (144), 47-57, 1992

[42] Campo G., Orsi M., Badino G., Giacomelli R., Spezzano P.: Evaluation of motorway pollution in mountain ekosystem. Polit project: Susa Valey (Northwest Italy) years 1990-1994. Sci. Total. Environ. 189/190, 161-166, 1996

[43] Czarnowska K.: Poziom niektórych matali ciężkich w glebach i liściach miasta Łodzi. Roczn. Glebozn., (47), 49-61, 1997

[44] Terelak H., Stuczyński T., Motowicka T.: Zawartość Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i S w glebach województwa katowickiego i Polski, Arch. Ochr. Środ., 23,3-4: 167-180.

[45] Kabata-Pendias A.: Biochemia miedzi i molibdenu. Miedź i molibden w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz. Nauk. Komitetu „Człowiek i Środowisko", PAN: 11-19, 1996

[46] Technik J., Filipek T.: Pozytywne i negatywne skutki ograniczenia stosowania nawożenia mineralnego w kształtowaniu żyzności gleb. Mat. Syp. Olsztyn: 15-28, 1992

[47] Filipek T.: Przyrodnicze oraz antropogeniczne przyczyny oraz skutki zakwaszania gleb.: Zesz. Probl. Post. Nauk. Roln., (2) 163-172, 1994

[48] Gorlach E.: Zagrożenie gleb w Polsce powodowane chemicznymi procesami ich degradacji. Mat. Syp. Olsztyn: 3-6, 1988

[49] Hedley M., Nye p., White R.: Plant included changes in the rhizosphere or rape (Brassica napus var. Emerald) seedlings.II.Orgin of the PH charge. New Phytol.: (91):31-44, 1991

[50] Michna G.: Transfer metali ciężkich w układzie powietrze – gleba – roślina – zwierzę i człowiek. Matriały konferencyjne. Obieg pierwiastków w przyrodzie – bioakumulacja – toksyczność – przeciwdziałanie – integracja europejska. Warszawa, 1995

[51] Ruszkowska M., Wojcieska-Wyskupajtys U., Fizjologiczne i biochemiczne funkcje miedzi i molibdenu w roślinach. Miedź i molibden w środowisku. Problemy ekologiczne i metodyczne. Zeszyty Nauk. Komitetu „Człowiek i Środowisko", (14),104-110, 1996

[52] Werystko-Chmielewska E.: Anatomical and morphological copper provision index in wheat (*Triticum aestivum L.*). Acta Agrobot., 46, 83-97, 1993

[53] Paszko T., Gąszczyk R.: Wpływ katonów wymiennych na trwałość połączeń miedzi w glebach mineralnych. Prace Nauk. IV Sympozjum. Magnez. Lublin, 9-11, 1996

[54] Ciepaj M., Wierny A: Preparaty dolomitowo-organiczne do kleszczowego wiązania jonów metali ciężkich występujacych w glebie i wodzie w wyniku skażenia środowiska. I Międzynarodowa Konferencja „Obieg pierwiastków w przyrodzie" Warszawa, 94-95, 1995

[55] Latyński T., Jurgowska H.: Żyzność gleby i odżywianie roślin. Warszawa: PWN 1982

[56] Kopcewicz J., Lewak ST., Podstawy fizjologii roślin. Warszawa: PWN 1998

[57] Książek M., Woźny A.: Lead movement in poplam adventitious roots. Biol. Plant., 32, 54-57, 1990

[58] Burzyński M.: The uptake and transpiration of water and the accumulation of lead by plants growing on lead chloride solutions. Act. Soc. Bot. Pol., 56, 271-280, 1987

[59] Sucha i mokra depozycja pierwiastków w województwie krakowskim w latach 1992-1996. red. K.P. Turzański, B. Godzik. Kraków : Biblioteka Monitoringu Środowiska 1997

[60] Godzik S., Pomorski P., Szczuj J.: Usuwanie zanieczyszczeń powietrza przez rośliny. Wiad. Bot., 29, 213-228, 1985

[61] Karweta ST., Pomorski P.: Wpływ osadzania pyłu na powierzchni roślin na wyniki oznaczeń zawartych w ich metali ciężkich (Zn, Pb, Cd). Archiwum Ochrony Środowiska, 3-4, 145-153, 1988

[62] Kraule G., Kaiser H.: Plant response to heavy metals and sulphur dioxide. Environ. Pollut., 12, 63-71, 1977

[63] Godzik S., Sassen M.: A Scanning electron microscope examination of Aesculus hippocastanum L. leaves from control and air –polluted areas. Environ. Pollut. 17, 13-18, 1978

[64] Encyklopedia biologiczna. Red.: Z. Otałęga, Kraków: Agencja Publicyst.- Wydawnicza Okres 1999

[65] Borowski B.: Zanieczyszczenia surowców roślinnych metalami ciężkimi. Farmacja Pol., 50(15): 697-710, 1994

[66] Brzóska M.M., Gałażyn-Sidorczuk M., Jabłoński J., Jurczuk M., Kleszczewska E., Kleszczowski T., Kulikowska-Karpińska E., Łukasiewicz-hussain A., Moniuszko-Jakoniuk J., Puzanowska-Tarasiewcz H., Rogalika J., Wołyniec E., Zwierz K.: Skażenia środowiska metalami a zdrowie. Zdrowie a skażenie środowiskowe i jego minimalizacja, cz. I. Fundacj „Życie w zdrowiu", Białystok 1999

[67] Seńczuk W.: Toksykologia - podręcznik dla studentów farmacji, PZWL, Warszawa, 1999

[68] Bylińska E. Biokumulacja miedzi w roślinach występujących w Sudetach. Miedź i molibden w Środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. Zeszyty Naukowe Komitetu „Człowiek i Środowisko", 123-128, 1996

[69] Fundacja „Życie w zdrowiu", „Zdrowie a skażenie środowiska i jego minimalizacja" Białystok 1999

[70] Berkow R. i in „MSD MANUAL – podręcznik diagnostyki i terapii", Urban &Partner, Wrocław 1995

[71] Kowalak A. „Metale śmierci", Centrum Edukacji Ekologicznej Wsi, WOPR Iwonicz, 1991

[72] Terelak H., Stuczyński T., Motowicka-Terelak T., Piotrkowska M.: Zawartość Cd, Cu, Ni, Pb, Zn i S w glebach województwa katowickiego i Polski. Arch. Ochr. Środ., 23 (3-4): 167-180, 1997

[73] Ocena stanu zanieczyszczenia gleb województwa małopolskiego metalami ciężkimi i siarką. Red. M. Tokarz, K. P. Turzański. Kraków: Biblioteka Monitoringu Środowiska 1999

[74] Kabata-Pendias A.: Ocena chemicznej degradacji gleb spowodowanej nadmierną zawartością metali śladowych. IV konferencja naukowa: Geochemiczne, hydrochemiczne i biochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego na obszarach objętych antropopresją. Kraków: AGH 1997.

[75] Kowalik P.: Ochrona środowiska glebowego. Warszawa: PWN 2001

[76] Terelak H., Słuszyński T.: Monitoring chemizmu gleb ornych Polski w latach 2005-2007 biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa, 2008

[77] Michalewska A.: Właściwości fitokumulacyjne niektórych roślin leczniczych rosnących na wybranych obszarach Jury Krakowsko-Częstochowskiej. Rozprawa doktorska. Śląska Akademia Medyczna, Katowice, 2006

[78] Terelak H., Piotrkowska M., Nikiel w glebach Polski. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol., 448b:317-323, 1997

[79] Piotrkowska M., Terelak H.: Kadm w glebach Polski. Zesz. Prob. Post. Nauk Rol., 448b: 251-257, 1997

[80] Ocena stanu zanieczyszczenia gleb województwa krakowskiego metalami i siarką. Red. K.P. Turzański, B. Godzik. Kraków: Biblioteka Monitoringu Środowiska 1996

[81] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 09.09.2002 (Dz. U. nr 165 poz. 1359 z dn. 04.10.2002r.) w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi

[82] Buat-Menard P., Chesselet R.: Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended master. Earth Planet. Sci. Lett, (42), 398-411, 1978

[83] Kabata-Pendias A., Duka S.: Trace metal contents of Taraxacum officinale (dandelion) as a convenient environmental indicator. Environ. Geochem. Health, (13), 108-113, 1991

[84] Lambert J., Denudt G., Van Oudenhove C.: Aspect ecologiques et photosocjologiques de l'analyse minerale des herbages. Revue d'Agricuture, (4), 893-908, 1973

[85] Kabata-Pendias A., Krakowiak A.. Useful phytoinicator (dandelion) for trace metal pollution. 5th Intern. Conf. Proc. Transport, Fate and Effects of Silver in the Enviorn. Red.: A.W. Andren, T.W. Bober, Madison, Wisc., 145-149, 1997

[86] Wiechuła D.: Dynamika zmian wystepowania Pb i Cd w układzie woda przydenna – woda międzycząsteczkowa - osad denny na przykładzie zbiornika w Goczałkowicach. Praca doktorska 1992

[87] Müller G: Schwermetalle in den Sedimentan des Rheins - Ver□nderungen seit 1971. Umschau, (79), 778-783, 1979

[88] Alloway B.J.: Heavy metals in soil. 2nd Edition. London. Blackie Academic & Professional 1995

[89] Chłpecka A.: Assessmasnt of form of Cd, Zn and Pb in contaminated calcareous and gleyed soil in southwest Poland. Sci. Total Eviron., (188), 253-262, 1996

[90] Qian J., Wang Z., Shan X., Tu Q., Wen B., Chen B.: Evaluation of plaqnt availability of soil trace metals by chemical analysis. Environ. Pollut., (91), 309-315, 1996

[91] Kheboian C., Bauer C.F.: Accuracy of selective extraction procedures for metal spetiacion in model aquatic sediments. Anal. Chem., (59), 1417-1423, 1987

[92] Tessier A., Campbell P.G., Bisson M.: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., (51), 844-850, 1979

[93] Hulanicki A.: Specjacja i analiza specjacyjna. W: Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego. Red.: A. Kabata-Pendias, Szteke B. Warszawa: Wydawnictwo Edukacyjne Zofii Sobkowskiej, 149-165, 1998

[94] Kowal A. Charakterystyka ekotoksykologiczna mniszka pospolitego na wybranych obszarach południowej Polski. Wydział farmaceutyczny, Śląski Uniwersytet Medyczny, Katowice 2001

[95] Brümmer G.W.: Heavy metal species mobility and availability in soil. W: The importance of chemical speciation in environmental processes. Red.: Bernhard. Berlin:Springer, 169-192, 1986

[96] Rudd T., Lake D.L., Mehrotra J., Sterritt R.M., Kirk P.W., Campbell J.A., Lester J.N.: Characterization of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. Sci. Total Environ., (74), 149-170, 1988

[97] Krawczyk J.A. Skarby Powiatu Tarnogorskiego. Tarnowskie Góry: P.P.H.U. „Rocco" J. Krawczyń. 2006

[98] Cempulik P., Hadaś T B, Holeksa K, Kasperek J, Kłys G., Przyroda na górnym Śląsku. Jak zachować jej najcenniejsze wartości. Tarnowskie Góry. Kraków: Kubajak 9-29, 1999

[99] Praca zbiorowa pod redakcją Drabiny J. Historia Tarnowskich Gór. Tarnowskie góry: Muzeum w tarnowskich Górach, 699-773, 2000

[100] www.tarnowskiegóry.pl/pliki/1konf referat 1 doc.

[101] Cervenka M., Ferakova V., Chaber M., Świat roślin skał i minerałów. Warszawa PWRiL 1988

[102] Broda B., Mowszowicz J., Przewodnik do oznaczania roślin leczniczych, trujących i użytkowych. Warszawa PZWL 1979

[103] Górnicka J., Apteka natury. Warszawa AWM, 1994

[104] Kohlmünzer S., Farmakognozja. Podręcznik dla studentów farmacji. PZWL Warszawa 1998

[105] Jędrzejko K. Medicine plants and herbat materiale in use in Poland: check list, Śląska Akademia Medyczna, Katowice, 2001

[106] Zylińska E. Bioakumulacja miedzi w roślinach występujących w Sudetach. Miedź i molibden w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne. Zesz. Nauk. Komit. „Człowiek i Środowisko": 123-128, 1996

[107] pl. wilkipedia.org

[108] Ostrowska A., Gawiński S., Szczubiałka Z.: Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin Warszawa: Instytut Ochrony Środowiska 1991

[109] Kwapuliński J., Mirosławski J., Kalita T. Usability of directional dust sampler for estimating the air polution. Environ. Protection Eng., 4:81-87, 1986

[110] Szczepaniak W. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Warszawa: PWN. 1985

[111] Praca zbiorowa pod redakcją Drabiny J. Historia Tarnowskich Gór. Tarnowskie Góry: Muzeum w tarnowskich Górach., 699-773, 2000

[112] Whiteside P.J., Miner B.A. Pye Unicam Atomie Absorption Data Book. Cambridge: Pye Unicam Ltd. 1984

[113] Kwapuliński J., Bebek M., Mitko K., Fischera A., Wichura D., Analiza oddziaływania stacji paliw na stopień zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi. Problemy ekologii 2007

[114] Kwapuliński J., E. Królak., R. Rochel., M. Zielonka., Kmak-Kapusta D.: Wyznaczanie udziału form bezpośrednio i potencjalnie biodostępnych niklu w glebie. Ekologia i Technika (17), 146-150, 2009

[115] Stempin M., Kwapuliński J., Brodziak B., Trzcinka J., Ahnert B.: Ocena kontaminacji roślin metalami na terenach miedzianonośnych. Bromat.Chem.Toksykol. (35), 275-282, 2002

[116] Kowal J., Wiechuła D., Kwapuliński J., Mirosławski J., Otrębska B., Rabsztyn E., Jakubowska J., Karpińska K., Jeziorka R.: Zastosowanie współczynników chemoekotoksykologicznych w ocenie stopnia kontaminacji roślin leczniczych metalami. Bromat.Chem.Toksykol-Suplement., 287-291, 2005

[117] Łaszewska A., Kowol J., Wiechuła D., Kwapuliński J.: Kumulacja metali w wybranych gatunkach roślin leczniczych z terenu Beskidu Śląskiego i Beskidu Żywieckiego. Problemy Ekologii, 11, 6, 2007

[118] Kleczkowski M. Kluciński W.: Niedobory miedzi, cynku i kobaltu u bydła. Monografia. Katedra nauk Klinicznych Wydział Medycyny Weterynaryjnej SGGW w Warszawie. Warszawa 2008

[119] Michalewska A. Właściwości fitokumulacyjne niektórych roślin leczniczych rosnących na wybranych obszarach Jury Krakowsko-Częstochowskiej. Rozprawa doktorska. Śląska Akademia Medyczna, Katowice, 2006

[120] Ernest W., Verkleij J., Schat H.: Metal toleracnce in plants. Acta Bot. Neerl., (41), 229-248, 1992

[121] Ernest W., Nelissen H., Tenbookum W.: Combination toxicology of metal-enriched soil: Physiological responens of a Zn- and Cd-resistand ecotype of *Silene Vulgaris* on polymetallic soil. Envirin. Exper. Bot., (43), 55-71, 2000

[122] Lewitt J.: Responses of plants to environmental stress. New York:Academic Press 1980

[123] Tukendorf A.: Proteins and peptides heavy metals. Post.Bioch., (35), 141-153,1989

[124] Wierzbicka M.: Oddziaływanie metali ciężkich na rośliny. Kosmos, (44), 639-651, 1995

[125] Woźny A., Krzesłowska M.: Plant celi responses to lead Acta Soc. Bot. Poi., 62 (1-2): 101-105, 1993

[126] Kowalik P.: Ochrona środowiska glebowego. Warszawa: PWN 2001

[127] Piotrowska M., Terelak H.: Kadm w glebach Polski. Zesz. Probl. Post. Nauk Roi.,448b: 251-257, 1997

[128] Klejtjens W., Van Beusichem M.: Phytochelatins as biomarkes for heavy metal toxicity in maize: single metal effect of copper and cadmium. J. Plant Nur., 21, 634-648, 1998

[129] Morel J., Guckert A., Chavanon M., Mench M.: Etude des interactions entre les produits d'exudation racinaire et les metalux lourds. Acta Ekol./Ecol. Plant., 4, 363-376, 1983

[130] Tukendorf A.: Białka i peptydy wiążące metale ciężkie. Postępy Biochem. 35: 141-153, 1989

[131] Clemens C.: Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. Planta. 4 (212): 475-486, 2001

[132] Hali J.L.: Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. J. Exp. Bot. 53, 366: 1-11.

[133] Wińska - Krysiak M., Gawroński S.W.: Mechanizmy ochronne roślin wykorzystywanych w procesie fitoekstrakcji. Biotechnologia., 4 (55): 74-86, 2001

[134] Clemens C.: Molecular mechanisms of plant metal tolerance and homeostasis. Planta., 4 (212): 475-486, 2001

[135] Gonzalez A., Korenkov V., Wagner G.J.: A comparision of Zn, Mn, Cd and Ca transport mechanisms in oat root tonoplast vesicles. Physiol. Plantarum. 2 (106), 203-209 1999

[136] Fox Ch.T., Guerinot M.L.: Molecular biology of cation transport in plants. Annu. Rev. Plant Physiol. Mol. Biol., (49): 669-696, 1998

[137] Bogunia M., Kwapuliński J., Ahnert B., Bogunia E., Nogaj E., Rutkiewicz J., Mitrko K., Bebek M.: Zastosowanie analizy czynników głównych do oceny roli żelaza i manganu w składzie chemicznym kamieni żółciowych, Bromat. Chem.Toksykol., 39, (4), 391-395, 2006

[138] Gondko R., Zgirski A., Adamska M.: Biostatystyka w zadaniach wyd. II. Łódź: Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego 2001

[139] Smoliński A., Hławoiczka S.: Wykorzystanie metod chemometrycznych w analizach danych z monitoringu zanieczyszczeń powietrza. Ochrona Powietrza i Problemy odpadów, 43, (4), 2006

[140] Wiechuła D., Kwapuliński J., Manderla J.: Wykorzystanie analizy skupień i analizy czynników głównych do oceny wpływu środowiska na zawartość metali w tkankach na przykładzie kobiet ciężarnych. Bromat.Chem.Toksykol. 34, (3), 249-257, 2001

[141] Stanisz A.: Przystępny kurs statystyki w oparciu o program STATISTICA PL na przykładach z medycyny. Kraków: StatSoft Polska 1998

[142] Zieliński T.: Jak pokochać statystykę czyli STATISTICA do poduszki. Kraków: StatSoft Polska 1999

[143] Gondko R., Zgirski A., Adamska M.: Biostatystyka w zadaniach wyd. II. Łódź: Wyd.o Uniw. Łódzkiego 2001

[144] Luszniewicz A., Słaby T.: Statystyka – teoria i zastosowania wyd. III zmienione. Wyd. C. H. Beck, Warszawa 2008

[145] Bojanowski A.: Miasteczko Śląskie - kwiecień 2008

[146] http://pl.wikipedia.org/

[147] http://hutnictwo.wnp.pl/

[148] Rochel R., Kwapuliński J.: Wykorzystanie analizy specjacyjnej do określenia biodostępności związków chromu, miedzi i kobaltu w glebie. Ekologia i Technika 15, (6), 260-266, 2007

[149] Rochel R., Kwapuliński J., Paukszto A.: Występowanie cynku w roślinach leczniczych i w glebie w otoczeniu huty cynku Miasteczko Śląskie „Cynk w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne" Warszawa (47), 2002

[150] Rochel R., Fischer A., Kwapuliński J., Mirosławski J.: Występowanie metali ciężkich w glebie w sąsiedztwie huty metali nieżelaznych. Materiały Sympozjum naukowo-szkoleniowego „Chemia w służbie ekologii", Ustroń-Jaszowiec 114-115, 2003

[151] Rochel R., Kwapuliński J., Michalewska A., Linkarczyk G.: Imisja wybranych metali w zasięgu oddziaływania huty cynku Miasteczko Śląskie. Mat. VII Konferencji Naukowej „Skutki zdrowotne skażenia środowiskowego: Augustów, 22-25, (243), 2003

[152] Rochel R., Kwapuliński J., Paukszto A., Szczygieł Ł., Urban A., i in. Zmienność występowania żelaza i manganu w środowisku przyrodniczym w zasięgu oddziaływania huty cynku Miasteczko Śląskie. Materiały Sympozjum Międzynarodowego „Żelazo i mangan w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne". Warszawa 26-27, (47), 2007

[153] Kowol J.: Charakterystyka ekotoksykologiczna mniszka pospolitego na wybranych obszarach południowej Polski. Rozprawa doktorska 2001

[154] Mirosławski J., Wiechula D., Kwapuliński J., Rochel R., Loska K., Ciba J.: Występowanie Pb, Cd, Cu, Mn, Ni, Co i Cr w wybranych gatunkach roślin leczniczych na trenie Polski. Bromatol. Chem. Toksykol., 28, (4): 363-368, 1995

[155] Kwapuliński. J., Mirosławski J.: Wybrane zagadnienia reprezentatywności prób dla ocen intoksykacji środowiska. Materiały XII Zjazdu naukowego PTT. Katowice, 122, 1986

[156] Sarosiek J., Kwapuliński J., Mirosławski J., Rochel R., Wiechuła D., i in. Heavy metals heaking plants as the element of endager for people. 6th International Hans Wolfgang Nürnberg Memorial Symposium at the Forschungszentrum Jülich, "Metal compound in Environment and Life" Jülich, Germany, (164), 1995

[157] Górka P., Kwapuliński J., Mirosławski J., Rochem R., Rozmus Z., Ocena zagrożenia środowiskowego obszarów pozostających w zasięgu oddziaływania przemysłu. Materiały Konferencji „Nauki o kulturze fizycznej wobec zagrożeń współczesnej cywilizacji" Katowice 211-220, 1995

[158] Rochel R., Loska K., Wiechuła D., Kwapuliński J., Tal w wybranych elementach środowiska przyrodniczego z okolicy huty cynku Miasteczko Śląskie. Materiały Sympozjum naukowo-szkoleniowego „Chemia w służbie ekologii" Ustroń-Jaszowiec 2003

[159] Hartleb M., Sikora-Gruca S., Stobiński M., Roj K., Kwapuliński J., Development of liver failure after 20 years of zine sulfate administration in a patent with neurological phenotype of Wilson's disease. Folia Gastroenterol. Hepatol., 4, (4), 168-170, 2006

[160] Kawapuliński J., Bogunia M., Bogunia M., Mirosławski J., Sarosiek J., Hanus G., Kowalski P., Stolarczyk A.; Współwystępowanie wybranych metali w różnych roślinach na terenie ziemi cieszyńskiej. Problemy Ekologii, 6, (3), 137-145, 2002

[161] J. Kwapuliński, A Michalewska, R. Rochel, J. Kowol: Intoksynacja surowców roślin leczniczych metalami ciężkimi w świetle obowiązujących uregulowań ustawodawczych oraz zaleceniami WHO, Problemy Ekologii, 9, (4), 2005

[162] A. Morawiec –Brukiewicz: Pokrzywa zwyczajna jako bioindykator wybranych metali, Sosnowiec 2010

[163] Kwapuliński J., Mirosławaski J., Wichura D., Nogaj E., Rochel R.: Metale ciężkie w składzie mineralnym roślin leczniczych, Problemy Ekologii, (3), 1998

[164] Kwapuliński J., Mirosławaski J., Wiechuła D., Rochel R., Burczy J., Sowada B., Iwanek K.: Wykorzystanie współczynnika wzbogacenia oraz indeksu geokumulacyjnego do oceny jakości obszarów pozyskiwania roślin leczniczych, Bromat. Chem. Toksykol. 29, (3), 243-252, 1996

[165] Kwapuliński J., Mirosławski A., Rochel R., Wiechuła D., Kraśnka A., Iwanek K., Zawartość metali ciężkich w wybranych mieszankach ziołowych. PTL, 14, 23-34, 1994

[166] Loska K., Wiechuła D., Pelczar J., Kwapuliński J., Occurrence of heavy metals in the waters of a heated reservoir (the Rybnik Reservoir, Southern Poland). Acta Hydrobiol., 36, (3), 281-295, 1994

[167] Pacyna J. Elektrownie węglowe jako źródła metali, Pol. Wrocławska 47, 1980

Tab. 5 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w glebie w latach 2002-2005 po stronie przeciwzawietrznej względem emitora punktowego Huta Miasteczko Śląskie [µg/g]

Rok	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
							10 percentylowi	95 percentylowi			
2002	12,08	48,80	192,90	11,22	7,78	22,13	77,8	192,13	58,0	1,90	3,73
2003	14,17	83,70	367,23	20,56	3,74	970,16	48,8	970,16	71,40	3,13	9,95
2004	22,65	36,51	489,61	53,14	5,79	100,49	92,8	500,49	50,36	1,84	1,96
2005	17,21	27,36	617,97	25,86	5,82	814,40	58,2	814,40	59,04	2,24	5,00

Tab. 6 Przeciętna zmiana zawartości Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach, w latach 2002-2003 [µg/g]

Miejscowość	Rok	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność
								10 percentylowi	95 percentylowi		
Tworóg	2002	122,70	0,30	24,25	11,54	6,92	36,26	6,92	16,26	4,82	1,18
	2003	333,30	10,92	175,90	31,51	13,46	99,60	13,46	99,60	57,39	1,73
Boruszowice	2002	12,02	20,46	44,50	8,09	3,74	47,10	3,74	27,10	13,08	1,71
	2003	8,58	2,35	14,80	8,30	5,79	20,65	5,79	10,65	2,51	1,16
Zbrosławice	2002	8,01	4,56	11,46	7,93	6,82	19,53	6,82	9,53	1,39	1,04
	2003	14,34	11,49	17,19	14,31	13,08	25,33	13,08	15,33	1,15	1,00
Strzybnica	2002	570,49	116,32	657,32	528,03	5,61	849,70	5,61	749,70	75,20	0,52
	2003	579,55	99,43	658,54	415,20	25,61	841,00	25,61	741,00	72,05	1,05
Rybna	2002	6,36	1,47	11,26	6,17	4,88	8,60	4,88	8,60	1,97	1,47
	2003	15,81	5,56	26,07	15,45	11,74	20,00	11,74	20,00	4,13	0,12

Tab. 7 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w latach 2002-2006 [µg/g]

Miejscowość	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
							10 percentylowi	95 percentylowi			
Tworóg	12,57	68,25	4 19,7	2,99	6,92	996,03	6,92	99,03	35,16	2,83	8,00
Boruszowice	11,22	3,97	18,46	8,89	3,74	27,10	3,74	27,00	8,77	1,27	0,20
Zbrosławice	11,42	8,81	14,03	11,01	6,82	15,33	6,82	15,00	3,12	-0,37	1,28
Strzybnica	57,20	31,22	111,47	57,25	5,61	1497,01	5,61	159,01	64,80	0,53	1,74
Rybna	11,41	6,95	15,87	10,27	4,88	20,00	4,88	19,00	5,34	0,35	1,04

Tab. 8 Charakterystyka statystyczna zmian zawartości Cu w glebie w okresie wegetatywnym po stronie przeciwzawietrznej względem emitora punktowego Huta Miasteczko Śląskie [µg/g]

Pora roku	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
							10 percentylowi	95 percentylowi			
wiosna	67,06	47,50	181,62	159,1	56,1	814,40	58,2	814,40	206,87	3,86	14,96
lato	910,59	671,24	849,24	822,1	37,4	970,16	46,8	970,16	404,96	1,17	0,62
jesień	704,60	522,20	663,12	240,4	48,8	974,04	52,3	740,45	875,98	2,66	6,42

Tab. 9 Charakterystyka statystyczna zmian zawartości Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w okresie wiosny i jesieni, w latach 2002-2006 [µg/g]

Miejscowość	Pora roku	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność
								10 percentylowi	95 percentylowi		
Tworóg	wiosna	15,19	9,35	39,73	13,13	6,92	26,13	6,92	26,13	9,88	1,12
	jesień	12,21	6,44	17,98	12,05	9,53	13,64	9,53	13,64	2,32	1,72
Boruszowice	wiosna	14,07	14,30	42,43	11,35	5,82	27,10	5,82	27,10	11,42	1,55
	jesień	11,05	12,79	34,90	8,75	5,23	22,13	5,23	22,13	9,60	1,73
Zbrosławice	wiosna	12,20	5,87	18,53	12,02	9,53	14,61	9,53	14,61	2,55	0,45
	jesień	10,58	2,34	18,82	10,18	6,82	13,08	6,82	13,08	3,32	1,46
Strzybnica	wiosna	28,18	86,40	142,77	24,89	5,61	81,44	5,61	81,44	46,12	1,73
	jesień	530,71	92,42	753,84	477,62	7,78	974,04	7,78	674,04	49,23	0,77
Rybna	wiosna	11,99	3,24	20,74	11,64	8,60	15,63	8,60	15,63	3,52	0,32
	jesień	11,34	8,03	30,70	9,62	4,88	20,00	4,88	20,00	7,80	1,17

Tab. 10 Charakterystyka statystyczna występowania poszczególnych chemicznych form Cu w glebie, po stronie przeciwzawietrznej emitora punktowego Huta Miasteczko Śląskie w latach 2002-2005 [μg/g]

Forma	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
							10 percentylowi	95 percentylowi			
wymienna	40,95	12,44	94,35	16,38	9,67	550,97	10,97	50,24	117,30	4,53	20,63
adsorpcyjna	9,90	3,46	16,35	5,64	2,57	57,81	2,82	33,28	14,16	2,48	6,13
połączenia org.	65,08	0,57	129,60	5,83	0,63	450,85	1,44	420,55	141,72	2,15	3,37
węglanowa	77,37	6,95	161,69	2,11	0,07	570,64	0,07	530,05	185,24	2,24	3,44

Tab. 11 Porównanie występowania wybranych chemicznych form Cu w glebie w latach 2002-2003 [μg/g]

Rok	Forma	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percentylowi	95 percentylowi			
2002	wymienna	15,15	6,31	23,99	13,04	9,67	50,24	10,09	50,24	12,35	3,14	9,89
	adsorbowalna	6,14	1,42	10,87	4,76	2,82	24,74	2,94	24,74	6,61	3,04	9,42
	połączenia org.	47,57	53,79	148,94	3,96	0,63	450,85	10,89	450,85	141,71	3,16	10,00
	węglany	58,89	69,75	187,54	1,64	0,07	570,64	10,07	570,64	179,83	3,16	9,99
2003	wymienna	64,41	44,15	172,97	60,15	12,00	250,97	12,01	250,97	61,59	3,30	10,92
	adsorbowalna	13,32	10,3	25,61	16,58	12,57	67,81	2,81	67,81	18,29	1,82	2,70
	połączenia org.	81,00	17,54	179,54	8,30	1,44	320,55	1,46	120,55	146,68	1,74	2,01
	węglany	94,16	38,29	226,62	2,65	10,07	330,05	10,07	230,05	197,16	1,94	2,25

Tab. 12 Przeciętna zawartość wybranych chemicznych form Cu w glebie [µg/g]

Miejscowość	Forma	Jesień	Wiosna	Lato	
		2003	2002	2002	2003
Boruszowice	wymienna	12,39	11,20	11,42	13,10
	adsorbowalna	2,81	3,06	5,33	4,23
	połączenia org.	1,44	1,16	10,63	2,01
	węglany	10,07	10,89	10,63	10,07
Strzybnica	wymienna	18,74	11,74	50,24	40,05
	adsorbowalna	27,25	4,52	24,74	57,81
	połączenia org.	290,99	6,19	450,85	420,55
	węglany	530,05	8,97	570,64	450,88
Tworóg	wymienna	12,15	9,67	12,27	550,97
	adsorbowalna	3,64	3,91	5,62	33,28
	połączenia org.	2,27	3,36	3,12	160,40
	węglany	50,90	81,45	80,07	44,63
Zbrosławice	wymienna	12,01	10,51	10,97	12,73
	adsorbowalna	12,57	12,82	14,71	15,30
	połączenia org.	12,02	12,82	13,07	13,93
	węglany	20,91	20,07	23,62	24,75
Rybna	wymienna	12,12	12,21	11,26	12,25
	adsorbowalna	13,36	13,11	13,62	12,84
	połączenia org.	12,54	12,56	11,98	13,39
	węglany	11,17	11,45	11,17	12,29

Tab. 13 Charakterystyka statystyczna występowania wybranych chemicznych form Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w latach 2003-2005 [µg/g]

Miejscowość	Forma	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch. stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percent ylowi	95 percent ylowi			
Strzybnica	wymienna	30,19	1,57	58,81	25,80	11,74	50,24	11,74	50,24	17,99	0,14	3,82
	adsorbowalna	28,58	6,40	63,56	20,49	4,52	56,81	4,52	57,81	21,98	0,69	1,71
	połączenia org.	292,14	30,64	414,93	135,93	6,19	440,85	6,19	450,85	202,85	1,38	1,45
	węglany	390,13	21,89	502,15	187,00	8,97	560,64	8,97	570,64	258,93	1,79	3,23
Zbrosławice	wymienna	11,56	9,96	13,15	11,52	10,51	12,73	10,51	12,73	1,00	0,24	2,78
	adsorbowalna	3,85	1,69	6,01	3,67	2,57	5,30	2,57	5,30	1,36	0,13	4,91
	połączenia org.	2,96	1,71	4,21	2,88	2,02	3,93	2,02	3,93	0,79	0,10	1,01
	węglany	2,34	1,18	5,85	1,04	0,07	4,75	0,07	4,75	2,21	0,10	4,10
Boruszowice	wymienna	12,03	10,62	13,43	12,00	11,20	13,10	11,20	13,10	0,88	0,48	2,76
	adsorbowalna	3,86	2,01	5,71	3,73	2,81	5,33	2,81	5,33	1,16	0,68	1,88
	połączenia org.	1,31	0,39	2,23	1,21	0,63	2,01	0,63	2,01	0,58	0,10	0,35
	węglany	0,42	0,23	1,07	0,24	0,07	0,89	0,07	0,89	0,41	0,34	4,09
Tworóg	wymienna	119,41	180,14	418,97	124,88	119,67	550,97	9,67	500,97	241,25	2,24	5,00
	adsorbowalna	9,97	6,24	26,19	6,19	3,40	33,28	3,40	33,28	13,06	2,21	4,91
	połączenia org.	34,12	53,53	121,78	5,62	1,46	160,40	1,46	150,40	70,59	2,24	5,00
	węglany	9,42	15,02	33,87	0,80	0,07	44,63	0,07	44,63	19,69	2,23	4,98

Tab. 14 Imisja Cu w zależności od kierunku geograficznego (pyłomierz stały) oraz wypadkowa imisja Cu w (pyłomierz ruchomy), [µg/g]

Kierunek	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
							10 percentylowi	95 percentylowi			
Imisja wypadkowa	596,69	311,15	882,24	204,85	2,90	8451,25	32,12	2114,25	131,57	4,82	25,61
Zachód	931,69	510,74	1052,65	258,65	12,22	1088,12	42,11	1008,90	193,97	3,32	11,65
Północ	966,69	351,01	1582,36	287,19	18,25	2273,16	51,13	2215,24	283,70	6,20	43,74
Wschód	1390,27	494,25	2286,29	283,09	12,25	2869,81	55,57	2180,25	412,88	5,26	30,20
Południe	1168,23	366,18	1970,28	311,46	24,43	2598,72	51,25	2125,10	369,58	5,95	36,31

Tab. 15 Charakterystyka statystyczna imisji kierunkowej Cu w formie nierozpuszczalnej w latach 2002-2006 (n=60), [µg/g]

Kierunek imisji	Rok	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percentylowi	95 percentylowi			
Imisja wypadkowa	2002	197,89	14,63	310,42	157,01	47,98	369,21	47,98	359,21	133,56	0,45	0,84
	2003	1678,51	224,99	3132,03	908,81	185,26	3451,25	287,59	3451,25	22,87	2,71	8,19
	2004	238,50	125,47	351,53	144,33	14,06	547,98	34,78	507,98	17,79	0,05	1,19
	2005	175,37	64,98	285,76	92,73	2,90	560,21	30,44	500,21	17,37	1,28	0,97
	2006	53,43	47,42	154,29	52,84	45,50	61,37	45,50	61,37	11,23	-	-
Zachód	2002	108,74	1,33	218,82	96,37	69,22	212,21	69,22	212,21	69,18	1,97	3,88
	2003	226,59	611,21	392,06	115,19	102,22	847,52	330,41	807,52	604,34	1,49	1,67
	2004	310,93	104,19	517,68	194,87	38,95	925,22	51,49	905,22	32,53	1,64	1,69
	2005	210,24	36,37	384,11	120,51	37,16	900,61	39,51	870,61	73,66	2,53	7,07
	2006	45,55	174,71	265,81	42,12	28,22	62,89	28,22	62,89	24,51	-	-
Północ	2002	246,93	81,13	412,73	230,61	138,97	381,25	138,97	381,25	104,20	0,62	0,29
	2003	263,67	107,22	470,12	237,87	110,13	1021,57	189,25	1001,57	249,34	1,70	2,06
	2004	264,52	169,73	359,31	208,63	32,75	498,22	61,87	490,22	149,19	0,10	0,98
	2005	206,38	118,21	294,56	154,33	34,41	454,25	52,65	450,25	138,77	0,29	1,04
	2006	77,21	29,99	424,40	72,21	49,88	104,53	49,88	104,53	38,64	-	-
Wschód	2002	411,78	24,21	847,77	349,78	197,47	784,22	197,47	780,22	27,40	1,11	0,03
	2003	502,86	21,34	1007,85	421,31	147,21	1698,12	384,28	598,12	79,48	2,78	8,45
	2004	159,61	88,23	231,00	114,64	19,15	358,22	25,22	350,22	112,35	0,37	-1,11
	2005	209,96	63,76	356,16	141,85	45,22	860,02	55,90	800,02	230,11	2,38	6,21
	2006	79,65	22,63	85,65	75,93	55,57	103,74	55,57	103,74	34,06	-	-
Południe	2002	366,26	-38,90	671,42	283,57	78,25	698,22	78,25	698,22	25,46	0,51	1,59
	2003	334,42	125,36	794,21	703,17	39,86	987,25	148,61	887,25	72,36	3,29	11,10
	2004	426,83	172,59	501,07	283,13	50,13	512,36	52,46	512,36	400,15	1,96	4,86
	2005	434,09	78,89	747,07	171,95	39,32	927,08	46,42	827,08	807,38	3,15	10,34
	2006	54,10	322,90	81,11	45,24	24,43	83,77	24,43	83,77	41,96	-	-

Tab. 16 Charakterystyka statystyczna imisji kierunkowej Cu w formie rozpuszczalnej w latach 2002-2006 (n=60), [µg/g]

Kierunek imisji	Rok	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percentylowi	95 percentylowi			
Imisja wypadkowa	2002	182,86	111,22	254,50	179,16	150,03	248,70	150,03	248,70	45,02	1,72	2,98
	2003	1573,13	231,08	2915,18	864,19	184,89	7865,11	192,76	3865,11	211,22	2,77	8,49
	2004	229,14	128,28	330,00	150,94	25,22	454,26	32,12	400,26	58,74	0,13	1,37
	2005	139,11	48,93	229,28	87,71	15,22	528,22	23,22	500,22	41,93	2,06	5,17
	2006	43,67	190,82	278,16	39,58	25,22	62,13	25,22	62,13	26,10	-	-
Zachód	2002	567,02	612,57	1546,60	251,29	51,33	1642,06	51,33	1502,06	74,13	1,64	2,55
	2003	306,38	190,13	522,63	1607,76	218,65	1088,12	493,50	1080,12	340,35	1,35	1,17
	2004	240,18	103,29	377,06	160,76	21,25	831,27	41,22	831,27	21,54	1,96	5,30
	2005	191,99	44,50	339,47	118,74	38,22	865,22	42,11	805,22	23,21	2,54	7,25
	2006	35,22	257,01	327,44	26,67	12,22	58,22	12,22	58,22	32,52	-	-
Północ	2002	265,89	45,99	485,80	234,56	107,17	405,46	107,17	405,46	138,20	0,23	3,46
	2003	966,69	1036,97	6970,36	848,32	21,45	2273,16	112,37	2273,16	63,01	3,32	11,25
	2004	234,37	160,64	308,09	184,96	18,25	386,26	68,25	386,26	16,04	0,80	0,54
	2005	205,12	116,09	294,14	139,92	21,22	413,22	23,25	413,22	40,11	0,04	1,48
	2006	415,23	4311,72	5142,19	184,45	43,22	787,25	43,22	787,25	52,61	-	-
Wschód	2002	370,66	26,94	614,38	313,11	113,27	641,22	113,27	641,22	216,01	0,18	1,42
	2003	369,36	18,89	75,76	15,34	13,15	221,96	35,30	220,06	61,10	2,95	9,28
	2004	161,01	103,89	218,13	124,98	12,25	281,37	58,13	281,37	89,90	0,23	1,41
	2005	192,28	57,83	326,74	120,83	35,22	732,22	45,02	702,22	21,16	1,85	3,19
	2006	76,22	203,32	355,75	72,97	54,22	98,22	54,22	98,22	31,11	-	-
Południe	2002	252,05	89,61	563,71	194,28	74,89	563,59	74,89	563,59	214,72		
	2003	93,43	94,70	281,56	107,03	84,52	299,98	22,04	210,98	61,08	3,26	10,94
	2004	386,30	144,29	628,31	261,10	51,25	1482,50	51,25	1382,50	38,08	2,40	7,02
	2005	429,29	36,97	821,62	372,60	28,22	987,22	34,22	887,22	61,74	1,94	3,19
	2006	44,24	120,72	209,19	42,29	31,25	57,22	31,25	57,22	18,36	-	-

Tab. 17 Charakterystyka statystyczna imisji miesięcznej Cu w formie rozpuszczalnej w latach 2003-2005 (n=36), [µg/g] (pozostałość)

Rok	Miesiąc	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percentylowi	95 percentylowi			
2003	Styczeń	1032,45	524,85	1340,05	963,10	572,35	1490,10	572,35	1400,10	408,80	0,08	2,66
	Luty	167,96	112,87	183,06	162,96	112,37	218,65	112,37	210,65	44,37	0,33	2,08
	Marzec	929,02	462,31	1395,72	874,99	547,21	1543,25	547,21	1503,25	375,87	1,33	2,32
	Kwiecień	1017,36	559,32	1475,41	971,54	724,24	1622,59	724,24	1600,59	368,89	1,50	1,80
	Maj	2986,48	2523,79	8496,74	1489,98	541,88	10881,28	541,88	10800,28	4437,81	2,18	4,78
	Czerwiec	433,27	154,29	712,24	386,34	184,89	768,72	184,89	768,72	224,68	0,70	0,37
	Lipiec	423,37	158,30	688,44	388,76	262,36	786,51	262,36	786,51	21,34	1,72	3,19
	Sierpień	611,66	511,62	1734,95	1484,32	21,45	2199,81	21,45	2190,81	9046,68	2,04	4,26
	Wrzesień	423,37	158,30	688,44	3887,65	2623,69	7865,11	262,36	786,51	2134,81	1,72	3,19
	Październik	212,70	1765,13	601,93	1014,02	353,08	7661,78	353,08	766,17	3134,68	2,10	4,46
	Listopad	606,46	773,48	17902,70	1934,40	220,48	2273,16	220,48	2200,11	9534,05	2,01	4,05
	Grudzień	348,83	638,95	17087,20	1599,19	241,66	2219,65	241,66	2200,55	9453,74	2,19	4,85
2004	Styczeń	664,04	30,03	1298,05	531,27	240,21	1482,50	240,21	1401,50	510,61	1,33	1,15
	Luty	298,77	252,75	344,79	296,95	252,36	352,59	252,36	350,59	37,07	0,45	0,68
	Marzec	305,08	220,60	389,57	299,46	231,37	415,21	231,37	415,21	68,04	1,21	2,33
	Kwiecień	324,19	206,42	441,96	314,58	252,14	484,13	252,14	474,13	94,85	1,64	2,92
	Maj	288,58	209,56	367,59	283,16	213,79	386,14	213,79	386,14	63,63	0,77	1,38
	Czerwiec	297,63	122,43	472,82	270,47	132,59	510,26	132,59	500,26	141,10	0,68	0,92
	Lipiec	332,49	184,41	480,58	313,49	195,21	454,26	195,21	450,26	119,26	0,43	2,94
	Sierpień	169,55	52,03	287,07	150,00	82,54	312,59	82,54	312,59	94,65	0,95	0,07
	Wrzesień	68,02	20,59	115,44	60,87	32,13	132,25	32,13	132,25	38,19	1,59	3,03
	Październik	67,42	26,17	161,02	42,77	12,25	198,25	12,25	190,25	75,38	1,91	3,88
	Listopad	93,03	3,54	189,60	63,55	18,25	198,22	18,25	198,22	77,78	0,51	1,77
	Grudzień	93,58	12,14	199,30	70,89	32,12	239,22	32,12	239,22	85,15	1,80	3,25

Rok	Miesiąc	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percentylowi	95 percentylowi			
2005	Styczeń	42,82	24,59	61,06	40,45	21,22	61,25	21,22	61,25	14,69	0,49	1,00
	Luty	130,42	37,48	298,32	94,66	42,11	369,25	42,11	359,25	135,22	2,10	4,50
	Marzec	41,80	20,64	62,96	37,93	15,22	58,22	15,22	58,22	17,04	1,13	0,66
	Kwiecień	181,98	39,40	324,56	155,38	83,22	345,22	83,22	345,22	114,83	0,84	1,51
	Maj	473,82	140,22	1087,85	326,15	123,22	1328,22	123,22	1328,22	494,53	1,88	3,66
	Czerwiec	609,00	342,63	875,37	573,40	298,22	865,22	298,22	865,22	214,53	0,50	0,21
	Lipiec	626,59	323,87	1577,06	406,88	184,01	1987,22	184,01	1987,22	765,48	2,17	4,74
	Sierpień	280,43	170,34	390,53	270,14	185,21	423,25	185,21	423,25	88,67	1,17	2,15
	Wrzesień	142,83	36,48	249,17	110,76	23,22	242,25	23,22	242,25	85,65	0,43	0,66
	Październik	131,15	65,92	196,37	122,19	71,25	187,01	71,25	187,01	52,53	0,02	2,73
	Listopad	43,14	23,18	63,09	40,87	25,22	68,22	25,22	68,22	16,07	0,93	1,46
	Grudzień	74,72	7,51	156,95	56,17	23,25	187,05	23,25	187,05	66,22	1,69	3,11

Tab. 18 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w ciągu roku w opadzie całkowitym– Rybna [µg/g]

Miesiąc	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
							10 percentylowi	95 percentylowi			
Przeciętna roczna	1010,71	725,62	1295,81	266,40	22,90	18698,12	44,81	1793,06	97,24	6,43	47,56
Styczeń	463,35	285,16	641,54	189,68	21,22	2142,22	38,86	1501,23	55,71	1,32	0,91
Luty	181,94	134,05	229,83	128,63	12,22	787,25	36,68	368,73	49,76	1,81	5,39
Marzec	464,51	286,33	642,68	229,58	15,22	1698,45	36,47	1543,25	47,71	1,15	0,45
Kwiecień	530,70	364,78	696,62	373,72	83,22	1622,59	100,37	1523,22	44,43	1,19	0,54
Maj	785,61	60,84	1510,39	360,70	25,22	10881,28	117,62	1662,09	19,40	5,19	27,72
Czerwiec	967,11	249,75	1684,46	492,54	132,59	8068,67	166,75	789,85	19,21	3,57	11,78
Lipiec	1611,73	941,89	2281,56	795,74	141,14	6180,25	202,71	566,26	17,93	1,14	0,30
Sierpień	1590,39	737,09	2443,69	549,83	82,54	8451,25	98,96	786,51	28,51	1,79	2,84
Wrzesień	2325,16	53,54	596,77	262,93	21,45	25987,25	33,90	219,98	60,83	3,39	11,03
Październik	603,08	151,21	1054,95	181,65	12,25	8475,21	43,47	687,25	58,99	4,43	19,65
Listopad	1398,56	112,91	268,42	201,37	14,06	2731,61	27,83	260,05	40,19	4,39	21,32
Grudzień	160,84	187,65	340,44	186,08	2,90	8698,12	34,61	12381,88	56,15	4,34	18,35

Tab. 19 Charakterystyka statystyczna opadu całkowitego Cu w latach 2002-2006, [µg/g]

Rodzaj próby/rok	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
							10 percentylowi	95 percentylowi			
Frakcja rozp.	987,94	592,51	1383,38	262,49	12,22	22731,61	42,56	4073,87	2906,81	6,09	40,82
Frakcja nierozp.	1033,48	619,47	1447,50	270,36	2,90	28698,12	45,96	3912,25	3043,40	6,76	54,01
2002	297,01	206,11	387,91	216,12	47,98	1642,06	73,50	741,22	284,24	3,01	12,35
2003	2918,57	2001,49	3835,64	2158,45	21,45	28698,12	191,01	10881,28	5073,49	3,42	12,45
2004	265,14	220,99	309,29	175,61	12,25	1512,36	36,38	694,22	244,26	2,64	10,28
2005	239,38	173,11	305,66	129,02	2,90	2927,08	36,47	860,02	366,64	4,67	28,11
2006	92,45	14,95	169,95	56,50	12,22	787,25	24,82	445,89	165,60	4,29	18,86

Tab. 20 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w opadzie całkowitym w okresie wiosny, lata, jesieni w formie rozpuszczalnej R i nierozpuszczalnej N (w latach 2002-2005), [µg/g]

Pora roku	Forma	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percentylowi	95 percentylowi			
Wiosna	R	717,57	457,40	1892,55	112,50	4,01	8364,66	4,81	8364,66	2121,73	3,83	14,78
	N	254,66	141,25	368,06	186,20	54,83	792,99	69,70	792,99	204,78	1,30	2,03
Lato	R	947,24	134,57	1759,91	356,75	54,22	2846,25	61,22	2846,25	1136,04	0,85	-1,24
	N	1291,27	383,83	2198,71	509,62	66,54	2749,66	82,05	2749,66	1268,51	0,11	-2,38
Jesień	R	470,85	49,06	892,64	191,55	43,59	2874,12	58,25	2874,12	761,65	2,58	7,29
	N	1158,32	527,21	2843,84	230,01	69,88	11891,22	71,18	11891,22	3043,66	3,59	13,25

Tab. 21 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w opadzie całkowitym w poszczególnych miejscowościach [µg/g]

Miejscowość	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Tworóg	1167,35	401,33	2736,03	269,92	40,75	11891,22	85,44	11891,22	2943,87	3,66
Boruszowice	954,18	176,95	2085,32	255,67	75,69	8364,66	78,22	8364,66	2122,76	3,24
Zbrosławice	548,59	133,26	963,92	205,17	4,01	2456,22	58,25	2456,22	779,43	1,95
Strzybnica	777,51	142,08	1412,93	199,63	29,08	2874,12	54,83	2874,12	1192,47	1,26
Rybna	390,25	115,31	665,18	174,12	4,81	1897,25	43,59	1897,25	515,96	2,07

Tab. 22 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w opadzie całkowitym w poszczególnych miejscowościach w okresie 2002-2005 [µg/g]

Miejscowość	Rok	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percentylowi	95 percentylowi			
Tworóg	2002	85,84	80,64	91,05	85,84	85,44	86,25	85,44	86,25	0,58	-	-
	2003	139,36	78,84	199,89	130,54	88,27	228,58	88,27	228,58	57,67	0,99	-0,99
	2004	869,38	873,53	761,22	897,26	40,75	1189,12	40,75	1189,12	45,19	2,22	5,08
	2005	226,73	1024,58	1478,05	204,23	128,25	325,22	128,25	325,22	39,27	-	-
Boruszowice	2002	76,95	60,93	92,98	76,94	75,69	78,22	75,69	78,22	1,78	-	-
	2003	112,79	86,96	138,62	110,50	82,63	139,25	82,63	139,25	24,61		-2,71
	2004	2316,46	993,08	5626,00	868,45	140,29	8364,66	140,29	8364,66	53,64	1,85	3,63
	2005	268,77	110,59	426,94	260,48	256,32	281,22	256,32	281,22	17,61	-	-
Zbrosławice	2002	85,19	257,08	427,45	80,82	58,25	112,13	58,25	112,13	38,09	-	-
	2003	99,17	70,95	127,38	96,24	69,10	135,59	69,10	135,59	26,89	0,57	-1,58
	2004	1197,42	158,51	2236,32	473,18	4,01	2456,22	4,01	2456,22	89,97	0,52	-1,50
	2005	413,77	150,98	978,52	401,37	369,32	458,22	369,32	458,22	62,86	-	-
Strzybnica	2002	72,05	44,50	99,60	70,01	69,88	74,22	69,88	74,22	3,07	-	-
	2003	65,69	57,57	73,81	65,30	54,83	75,12	54,83	75,12	7,74	-0,44	-1,21
	2004	1861,92	385,34	3338,49	701,01	29,08	2874,12	29,08	2874,12	40,70	-0,95	-1,87
	2005	365,19	364,37	366,01	360,19	365,13	365,25	365,13	365,25	0,09	-	-
Rybna	2002	226,54	180,97	272,10	220,51	222,95	230,13	222,95	230,13	5,07	-	-
	2003	75,07	51,69	98,45	71,99	43,59	97,56	43,59	97,56	22,28	-0,52	-1,68
	2004	737,33	20,74	1495,40	279,43	4,81	1897,25	4,81	1800,25	72,23	0,76	-0,43
	2005	458,24	433,08	483,39	450,23	456,26	460,22	456,26	440,22	2,80	-	-

Tab. 23 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w formie rozpuszczalnej R i nierozpuszczalnej N w opadzie całkowitym w wybranych miejscowościach [μg/g]

Miejscowość	Forma	Średnia arytm.	Statystycznie najbardziej prawdopodobny zakres zmian		Średnia geom.	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Odch.stand.	Skośność	Kurtoza
								10 percentylowi	95 percentylowi			
Tworóg	R	501,00	23,42	773,15	222,78	40,75	1187,25	40,75	1187,25	448,39	1,31	0,01
	N	69,42	151,23	538,52	327,02	85,44	11891,22	85,44	11891,22	4125,27	2,58	6,80
Boruszowice	R	1433,16	985,98	852,30	320,65	78,22	8364,66	78,22	8064,66	2893,63	2,52	6,47
	N	475,21	252,87	1203,28	203,86	75,69	2612,36	75,69	2600,36	870,88	2,74	7,59
Zbrosławice	R	507,79	192,94	1208,51	135,24	4,01	2456,22	4,01	2116,22	838,17	2,26	5,26
	N	589,39	55,75	1234,53	311,26	90,73	2369,13	90,73	2369,13	771,68	2,16	5,00
Strzybnica	R	798,81	268,56	1866,19	193,00	29,08	2874,12	29,08	2810,12	1276,73	1,41	-0,04
	N	756,20	238,64	1751,05	206,49	54,83	2737,82	54,83	2637,82	1189,98	1,41	-0,03
Rybna	R	274,30	36,19	584,79	110,94	4,81	1118,98	4,81	918,98	371,39	2,08	4,51
	N	506,20	23,73	1836,13	273,27	72,82	897,25	72,82	897,25	633,87	1,89	3,36

Tab. 24 Występowanie Cu w śniegu w poszczególnych miejscowościach w latach 2002-2004 (n=70) [µg/g]

Miejscowość	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Tworóg	235,18	127,44	342,92	176,20	11,18	805,00	107,45	825,00	186,60	2,61
Boruszowice	219,46	60,35	378,58	133,49	55,00	906,37	60,13	996,37	275,58	2,20
Zbrosławice	144,89	89,10	200,69	94,62	1,94	310,59	21,03	316,59	96,64	0,54
Strzybnica	297,13	125,39	468,87	179,18	6,52	1100,15	61,89	1112,15	297,45	1,93
Rybna	217,58	141,16	294,01	193,12	111,84	601,27	123,92	621,27	132,37	2,42
Forma nierozpuszczalna	260,64	166,36	354,92	143,73	1,94	1112,15	21,03	996,37	274,46	1,86
Forma rozpuszczalna	185,06	145,84	224,28	157,42	50,41	621,16	61,89	414,57	114,17	1,87

Tab. 25 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w wybranych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie [µg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Babka lancetowata	130,51	40,10	95,86	140,53	19,68	234,10	19,68	234,10	-0,2	-1,6
Blekot polny	9,81	8,49	9,61	9,60	7,47	13,20	7,48	13,20	0,3	-1,3
Bylica piołun	19,57	16,32	15,29	14,49	2,70	125,54	7,62	44,75	3,7	15,5
Bylica pospolita	17,75	10,57	14,94	17,00	5,21	38,16	8,02	38,16	0,7	-0,3
Chrzan pospolity	15,46	4,10	14,44	12,86	10,12	25,99	10,12	25,99	1,7	3,4
Dziewanna fioletowa	7,922	4,71	7,84	8,13	6,54	9,10	6,54	9,10	-0,6	-
Dziewanna wielokwiatowa	20,93	15,47	18,35	17,36	8,55	49,60	8,60	49,60	1,05	0,7
Dziurawiec zwyczajny	11,64	7,55	10,47	8,60	5,72	25,99	6,18	25,99	1,4	2,0
Glistnik jaskółcze ziele	25,25	0,858	18,93	14,01	8,98	68,74	8,98	68,74	1,7	2,7
Jaskier polny	14,36	10,43	13,81	13,92	9,09	20,28	9,09	11,20	0,1	-1,1
Komosa biała	11,16	6,85	10,91	11,25	8,53	13,62	8,532	13,62	-0,0	-5,7
Koniczyna biała	13,78	11,33	13,76	13,99	12,71	14,65	12,71	14,65	-0,9	-
Marchew zwyczajna	14,07	9,76	12,60	11,58	5,14	32,89	9,35	32,89	1,5	2,0
Mniszek pospolity	27,95	18,28	19,24	18,56	2,32	197,80	8,54	85,76	3,6	16,4
Narecznica samcza	11,40	5,60	11,23	12,62	8,73	12,85	8,73	12,85	-1,7	-
Nawłoć pospolita	19,01	8,47	10,73	9,98	1,44	818,10	5,41	30,34	11,0	130,8
Oset nastroszony	6,68	4,40	5,96	7,35	1,66	9,93	1,61	9,93	-0,7	0,2
Podbiał pospolity	101,04	0,80	94,88	109,17	57,25	136,69	57,25	136,69	-0,8	-
Pokrzywa zwyczajna	79,31	29,51	75,12	70,70	53,43	122,41	53,43	122,41	1,1	0,6
Przytulia właściwa	6,83	-5,14	5,80	5,09	3,13	12,27	3,16	12,27	1,4	-
Tasznik pospolity	14,84	4,16	13,70	14,07	7,88	23,36	7,88	23,36	0,5	-0,7
Rumianek bezpromieniowy	14,75	4,55	13,37	16,39	6,01	20,22	6,01	20,22	-1,1	0,3
Słonecznik bulwiasty	15,34	5,26	10,82	10,05	4,55	65,38	4,60	65,38	2,5	7,3

Tab. 26 Charakterystyka statystyczna Cu w poszczególnych częściach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Część rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
kwiat	18,63	21,84	-	12,55	0	125,54	5,69	73,62	3,13	10,20
liść	12,99	19,62	9,19	8,13	1,43	199,90	4,72	39,70	6,73	57,48
łodyga	27,03	66,44	15,31	12,92	1,59	818,10	6,94	111,77	9,79	113,54
korzeń	29,15	44,67	17,66	14,72	2,69	234,10	7,66	157,18	3,30	10,18

Tab. 27 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w kwiatach poszczególnych roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Blekot polny	12,08	0,99	12,06	11,75	11,3	13,2	11,3	13,2	1,35	-
Bylica piołun	27,48	31,8	19,23	18,97	3,63	125,54	7,55	125,54	2,67	6,35
Dziewanna wielokwiatowa	15,11	2,42	14,98	15,43	12,55	17,36	12,55	17,36	-0,58	-
Mniszek pospolity	21,88	14,41	17,77	18,7	5,66	5118	7,1	51,18	0,92	0,3
Nawłoć pospolita	16,7	25,27	10,86	9,59	4,21	113,31	5,29	84,27	3,36	10,77
Pokrzywa zwyczajna	9,8	4,85	-	9,22	0	23,55	5,18	17,42	0,87	2,17
Słonecznik bulwiasty	28,92	32,16	17,15	16,78	4,6	65,38	4,6	65,38	1,46	-

Tab. 28 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w łodygach poszczególnych roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe)	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Blekot polny	7,54	0,11	7,54	7,48	7,47	7,67	7,47	7,67	1,72	-
Bylica piołun	14,27	1258	12,13	12,26	5,56	75,08	6,85	21,21	4,46	21,96
Dziewanna wielokwiatowa	10,74	3,72	10,34	9,07	8,55	16,28	8,55	16,28	1,91	3,67
Marchew zwyczajna	9,42	3,38	8,91	9,57	5,14	13,41	5,14	13,41	-0,26	1,51
Mniszek pospolity	17,37	13,55	12,25	16,52	2,32	43,12	2,32	43,12	0,86	0,55
Nawłoć pospolita	7,88	6,52	6,59	6,51	1,44	39,7	3,21	14,47	4,1	19,97
Pokrzywa zwyczajna	18,91	36,09	10,03	7,53	2,54	199,86	4,65	83,41	4,36	20,93
Słonecznik bulwiasty	5,48	1,03	5,41	5,29	4,55	6,58	4,55	6,58	0,79	-

Tab. 29 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w liściach poszczególnych roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Babka lancetowata	100,25	70,19	72,91	132,92	19,68	148,14	19,68	148,14	-1,64	-
Blekot polny	9,43	0,89	9,4	8,94	8,90	10,46	8,90	10,46	1,73	-
Bylica piołun	24,23	18,70	20,7	21,31	6,22	116,34	12,37	41,98	4,05	19,89
Dziewanna wielokwiatowa	20,75	7,82	19,3	23,32	10,72	28,66	10,72	28,66	-0,59	-1,97
Marchew zwyczajna	14,10	6,01	13,26	12,2	9,41	22,59	9,41	22,59	1,40	1,54
Mniszek pospolity	25,70	25,25	19,14	14,88	8,65	97,53	8,97	97,53	2,24	4,86
Nawłoć pospolita	34,49	134,74	1,51	9,69	3,21	818,08	6,70	68,70	5,94	35,52
Pokrzywa zwyczajna	21,60	33,73	12,98	11,62	1,60	153,51	6,21	130,94	3,15	9,15
Słonecznik bulwiasty	9,25	2,33	9,04	10,05	6,63	11,07	6,63	11,07	-1,36	-

Tab. 30 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w korzeniach poszczególnych roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Babka lancetowata	160,77	104,31	126,04	206,87	35,00	234,1	41,35	234,1	-1,60	-
Blekot polny	10,18	2,41	9,98	10,26	7,73	12,54	7,73	12,54	-16,00	-
Bylica piołun	21,83	18,36	17,25	16,69	2,70	101,32	10,25	56,79	2,90	10,70
Dziewanna wielokwiatowa	30,82	13,03	28,27	30,51	12,98	46,6	12,98	49,6	0,11	-0,52
Marchew zwyczajna	19,01	11,47	16,40	16,90	9,35	32,89	9,35	32,89	0,50	-3,19
Mniszek pospolity	40,59	50,19	26,72	20,08	9,85	197,82	9,92	197,82	2,74	8,10
Nawłoć pospolita	20,08	33,6	13,91	14,01	4,37	211,35	5,98	33,8	5,56	32,36
Pokrzywa zwyczajna	29,11	50,88	15,41	12,33	4,55	201,22	7,55	196,55	3,04	8,06
Słonecznik bulwiasty	17,12	9,85	14,73	18,02	6,85	25,6	6,85	25,6	-0,12	-5,31

Tab. 31 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Miejscowość	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Tworóg	31,26	72,06	20,00	13,35	1,00	818,10	6,47	122,41	8,2	85,0
Boruszowice	15,82	17,56	11,98	10,72	2,31	157,18	5,70	38,16	4,9	33,1
Zbrosławice	20,45	37,85	11,58	10,55	1,44	234,10	5,21	113,31	4,1	17,4
Strzybnica	21,21	32,49	13,57	11,46	1,60	197,82	6,26	73,62	4,1	18,1
Rybna	15,09	11,57	12,47	11,97	2,70	65,20	6,54	43,21	2,5	6,5

Tab. 32 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46) – **Boruszowice** [μg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Blekot polny	9,35	2,09	9,18	9,09	7,48	11,75	7,48	11,45	0,3	-4,10
Bylica piołun	20,37	11,81	17,57	17,61	6,98	56,79	8,04	40,96	1,3	2,20
Bylica pospolita	22,15	10,75	19,71	18,8	8,02	38,16	8,02	38,16	0,2	-1,00
Dziewanna wielokwiatowa	19,58	12,91	16,55	12,98	8,55	38,8	8,55	38,80	0,9	-0,70
Mniszek pospolity	21,78	20,92	15,61	19,29	2,31	85,76	5,66	85,76	2,6	8,30
Narecznica samcza	11,4	2,31	11,23	12,62	8,73	12,85	8,73	12,85	-1,7	-
Nawłoć pospolita	9,42	5,38	8,50	8,02	4,21	33,8	5,29	17,40	3,0	12,57
Pokrzywa zwyczajna	9,24	5,39	8,28	9,01	2,54	35,23	5,27	14,62	3,4	16,60

Tab. 33 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46) – **Zbrosławice** [μg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Bylica piołun	15,05	8,22	12,94	14,85	3,61	34,68	5,65	34,68	0,9	0,7
Dziurawiec zwyczajny	12,63	6,75	11,33	10,88	5,72	25,99	5,72	22,99	1,4	2,4
Glistnik jaskółcze ziele	20,87	11,99	18,85	15,65	12,37	34,59	12,37	34,59	1,5	-
Komosa biała	11,16	2,71	10,91	11,25	8,54	13,62	8,54	13,62	-0,03	-5,7
Mniszek pospolity	16,31	6,92	14,77	17,19	5,70	25,13	5,65	24,13	-0,1	-0,9
Nawłoć pospolita	14,02	18,31	9,99	12,14	1,44	113,31	5,21	30,34	4,9	27,0
Oset nastroszony	4,83	2,51	4,21	4,95	1,67	7,76	1,66	7,76	-0,2	1,1
Pokrzywa zwyczajna	24,13	49,48	11,38	9,04	4,51	201,22	4,87	160,86	3,2	9,2
Przytulia właściwa	6,83	4,82	5,80	5,09	3,13	12,27	3,13	12,27	1,4	-
Tasznik pospolity	14,84	6,71	13,70	14,07	7,88	23,36	7,88	23,36	0,5	-0,7
Słonecznik bulwiasty	6,78	2,29	6,50	6,63	4,60	10,53	4,60	10,03	1,4	2,1

Tab. 34 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46) – **Strzybnica** [μg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Bylica piołun	18,65	20,00	13,85	12,46	5,97	105,74	6,50	40,75	3,4	14,2
Dziewanna wielokwiatowa	23,05	14,89	19,53	19,93	8,60	49,60	8,60	42,60	1,2	1,7
Glistnik jaskółcze ziele	29,62	33,89	19,02	11,15	8,98	68,74	8,98	67,74	59,7	1,7
Jaskier polny	14,63	4,70	14,08	15,32	9,62	18,93	9,62	17,93	-0,6	-
Marchew zwyczajna	9,53	3,21	9,05	10,08	5,14	12,84	5,14	12,84	-0,9	1,9
Mniszek pospolity	49,39	66,75	26,34	15,86	9,92	197,82	9,91	194,82	2,0	3,7
Nawłoć pospolita	14,21	7,03	12,57	12,63	4,69	30,00	7,13	24,50	0,5	-0,6
Pokrzywa zwyczajna	20,13	39,47	10,83	9,61	1,60	196,55	5,32	150,51	3,9	15,3

Tab. 35 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w różnych gatunkach roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46) – **Rybna** [μg/g]

Gatunek rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Bylica piołun	14,38	7,69	12,71	12,35	2,70	41,98	8,12	28,55	1,8	4,8
Dziewanna fioletowa	7,92	1,29	7,85	8,13	6,54	9,10	6,54	9,10	-0,6	-
Koniczyna biała	13,78	0,99	13,76	13,99	12,71	14,65	12,71	14,65	-0,9	-
Marchew zwyczajna	10,54	2,29	10,38	9,42	9,35	13,98	9,35	13,98	1,9	3,9
Mniszek pospolity	32,77	22,79	25,69	19,28	8,65	65,18	8,65	65,18	0,4	-1,8
Nawłoć pospolita	12,37	3,69	11,84	11,83	6,04	21,71	8,00	19,16	0,5	0,2
Oset nastroszony	8,53	1,40	8,44	8,57	7,05	9,93	7,05	9,93	-0,06	-4,6
Pokrzywa zwyczajna	17,79	15,76	12,65	10,74	3,66	57,93	5,18	45,21	1,2	0,3
Rumianek bezpromieniowy	14,75	6,41	13,37	16,39	6,01	20,22	6,01	20,22	-1,1	0,3

Tab. 36 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w częściach rośliny **Bylica piołun** (*Artemisia absinthium L.*) w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Miejscowość	Część rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
						min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Boruszowice	kwiat	22,09	2,56	22,01	22,09	20,28	23,9	20,28	23,9	-	-
	liść	22,28	7,5	21,21	21,85	14,19	31,33	14,19	31,33	0,12	-2,38
	łodyga	14,12	4,82	13,5	12,3	9,23	21,21	9,23	21,21	0,84	-0,48
	korzeń	28,92	15,85	25,39	25,12	11,65	56,79	11,65	56,79	0,88	0,2
Tworóg	kwiat	43,46	46	31,97	24,13	19,1	125,54	19,1	125,54	2,21	4,9
	liść	30,83	34,94	22,66	18,59	12,37	116,34	12,37	116,34	2,71	7,47
	łodyga	23,00	23,11	17,98	15,31	10,42	75,08	10,42	75,08	2,58	6,72
	korzeń	29,28	29,41	22,94	18,28	13,56	101,32	13,56	101,32	2,72	7,51
Zbrosławice	kwiat	14,01	7,16	11,74	16,73	3,63	18,94	3,63	18,94	-1,63	2,5
	liść	22,17	11,36	19,03	21,89	6,22	34,68	6,22	34,68	-0,44	-0,78
	łodyga	9,17	3,61	8,67	7,83	5,65	15,12	5,65	15,12	1,41	2,36
	korzeń	14,63	3,94	14,20	13,74	10,25	18,99	10,25	18,99	0,2	-2,73
Strzybnica	kwiat	58,27	85,11	36,21	25,80	13,23	158,00	20,98	242,20	1,85	2,68
	liść	30,78	20,17	23,32	25,60	5,96	52,83	9,44	80,99	0,45	0,40
	łodyga	2,91	21,89	14,08	8,86	11,77	10,43	18,66	16,78	0,25	-0,09
	korzeń	13,35	9,94	19,61	11,46	1,87	23,38	2,97	35,85	0,18	-0,14
Rybna	kwiat	14,48	4,18	19,00	14,62	9,69	18,97	9,69	18,97	-0,13	-2,80
	liść	22,96	10,90	14,59	23,95	8,60	41,98	8,60	41,98	0,54	0,74
	łodyga	2,17	11,83	12,43	8,29	16,99	8,29	16,99	8,70	0,30	-0,16
	korzeń	9,96	5,37	18,48	10,72	2,70	18,58	2,70	18,58	0,22	-0,25

Tab. 37 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w poszczególnych częściach rośliny **Pokrzywa zwyczajna** (*Urtica dioica L.*) w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]

Miejscowość	Część rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
						min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Boruszowice	kwiat	9,61	2,28	9,34	10,17	5,7	11,53	5,70	11,53	-1,8	3,61
	liść	10,07	3,03	9,62	9,89	4,7	14,62	4,70	14,62	-0,18	0,8
	łodyga	6,13	2,74	5,59	5,55	2,54	10,04	2,54	10,04	0,42	-0,92
	korzeń	13,7	9,05	11,6	10,89	7,67	35,23	7,67	35,23	2,66	7,29
Tworóg	kwiat	9,15	6,4	8,4	9,22	4,0	17,42	4,00	17,42	-0,3	0,77
	liść	25,08	36,09	16,24	12,71	10,52	114,36	10,52	114,36	2,82	7,98
	łodyga	20,03	28,17	12,15	9,64	5,39	83,41	5,39	83,41	2,56	6,65
	korzeń	38,43	62,45	22,05	16,22	13,02	192,85	13,02	192,85	2,82	7,96
Zbrosławice	kwiat	9,36	4,20	7,64	8,60	4,51	16,13	4,51	16,13	1,10	2,63
	liść	25,55	42,75	13,63	11,02	6,21	130,94	6,21	130,94	2,78	7,81
	łodyga	33,46	73,38	9,37	5,87	4,65	199,86	4,65	199,86	2,64	7,00
	korzeń	32,75	68,08	12,82	8,78	7,55	201,22	7,55	201,22	2,83	8,00
Strzybnica	kwiat	8,71	3,00	8,32	8,25	5,68	13,29	5,68	13,29	0,89	0,55
	liść	25,32	48,27	10,87	10,80	1,60	153,51	1,60	153,51	2,95	8,79
	łodyga	15,12	9,21	12,94	9,75	6,89	30,34	6,89	30,34	0,84	-0,9
	korzeń	34,84	65,54	15,13	13,20	4,55	196,55	4,55	196,55	2,79	7,86
Rybna	kwiat	13,72	9,25	11,49	12,43	5,18	23,55	5,18	23,55	0,62	-
	liść	21,49	15,56	17,55	13,24	8,84	45,21	8,84	45,21	1,03	-1,19
	łodyga	20,14	18,15	13,43	10,25	3,66	43,21	3,66	43,21	0,62	-2,73
	korzeń	25,45	21,07	18,27	18,63	5,44	57,93	5,44	57,93	0,82	-0,97

Tab. 38 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w poszczególnych częściach rośliny **Nawłoć pospolita** (*Solidago virgaurea L.S.S.*) w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Miejscowość	Część rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
						min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Boruszowice	kwiat	7,33	2,82	6,89	6,74	4,21	10,93	4,21	10,93	0,33	-2,04
	liść	9,90	4,08	9,30	7,82	6,9	17,40	6,90	17,40	1,35	0,25
	łodyga	7,12	2,47	6,80	6,86	4,91	11,71	4,91	11,71	1,22	0,97
	korzeń	12,53	9,15	10,62	8,69	5,32	33,80	5,32	33,80	2,22	5,32
Tworóg	kwiat	21,73	30,75	12,91	9,36	6,12	84,27	6,12	84,27	2,41	5,85
	liść	117,87	282,71	19,55	10,18	3,21	81,81	3,21	81,80	2,80	7,87
	łodyga	11,14	12,68	8,02	6,82	3,21	39,70	3,21	39,70	2,56	6,69
	korzeń	34,82	71,52	12,52	8,08	4,37	211,35	4,37	211,35	2,80	7,87
Zbrosławice	kwiat	25,92	42,93	12,32	8,78	5,21	113,31	5,21	113,31	2,42	5,89
	liść	11,15	6,49	9,63	7,57	5,22	19,77	5,22	19,77	0,62	-2,00
	łodyga	5,62	4,33	4,42	5,89	1,44	1,47	1,44	1,40	1,64	3,34
	korzeń	14,68	6,92	13,40	13,65	6,85	3,34	6,80	30,34	1,87	4,71
Strzybnica	kwiat	10,97	3,39	10,61	10,27	7,67	15,69	7,67	15,69	1,15	1,99
	łodyga	6,85	2,55	6,53	6,19	4,69	10,35	4,69	10,35	1,14	0,46
	korzeń	83,00	92,80	73,00	60,80	24,00	90,00	30,0	91,30	1,00	1,00
	liść	9,44	2,61	9,18	8,25	7,39	13,40	7,39	13,40	1,06	-0,34
Rybna	kwiat	12,78	2,85	12,25	13,29	8,87	15,68	8,87	15,68	-1,01	1,88
	liść	9,44	2,69	9,68	8,73	8,06	7,22	7,92	19,70	0,69	0,05
	łodyga	8,28	2,02	8,07	8,12	6,04	10,71	6,04	10,71	0,13	-2,40
	korzeń	16,15	3,47	15,84	15,48	11,71	21,71	11,71	21,71	0,49	-0,61

Tab. 39 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w poszczególnych częściach rośliny **Mniszek pospolity** (*Taraxacum offlcinale*) w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [μg/g]

Miejscowość	Część rośliny	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
						min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
Boruszowice	kwiat	16,64	9,92	13,97	19,29	5,56	24,97	5,66	24,97	-1,12	-
	liść	15,54	7,11	14,43	13,85	8,97	25,48	8,97	25,48	1,24	1,82
	łodyga	12,94	15,03	7,39	12,94	2,32	23,57	2,32	23,57	-	-
	korzeń	36,3	33,87	26,67	24,79	9,85	85,76	9,85	85,76	1,69	3,05
Tworóg	kwiat	11,32	2,38	-	21,03	-	2,71	13,09	11,99	-	-
	liść	19,63	7,91	-	11,85	-	7,77	11,39	34,43	0,53	-
	łodyga	7,30	1,48	-	8,74	-	2,42	6,96	10,71	0,26	-0,07
	korzeń	36,40	17,04	-	16,58	-	15,77	10,03	69,83	0,52	-
Zbrosławice	kwiat	17,30	4,54	22,58	26,61	24,28	9,46	16,26	12,95	-	-
	liść	30,01	15,05	2,15	15,00	21,13	27,16	14,15	37,19	1,05	-
	łodyga	11,16	2,82	13,93	11,06	12,92	8,45	8,65	11,57	0,51	-0,34
	korzeń	55,64	32,43	35,64	20,98	18,60	55,10	12,45	75,44	1,05	-
Strzybnica	kwiat	23,45	14,85	20,97	23,45	12,95	33,96	12,95	33,96	-	-
	liść	40,67	49,25	2,0	13,22	11,27	97,53	11,27	97,53	1,73	-
	łodyga	15,12	9,21	12,94	9,75	6,89	30,34	6,89	30,34	0,84	-0,9
	korzeń	75,41	106,10	33,10	18,49	9,92	197,82	9,92	197,82	1,72	-
Rybna	kwiat	32,96	41,70	22,82	22,45	7,67	103,04	12,40	57,86	-	-
	liść	29,25	29,56	20,59	15,98	8,65	63,12	8,65	63,12	1,61	-
	łodyga	28,76	20,30	24,92	28,76	14,41	43,12	14,41	43,12		
	korzeń	32,81	28,16	25,99	19,28	13,97	65,18	13,97	65,18	1,66	-

Tab. 40 Przeciętna zawartość Cu w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

Długość łodygi [cm]	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Średnia geometryczna	Mediana	Zakres zmian		Zawartość odpowiadająca		Współczynniki rozkładu	
					min	max	10 percentylowi	95 percentylowi	Skośność	Kurtoza
0-20	12,36	6,91	11,18	11,07	6,22	34,04	6,75	34,04	2,5	8,1
20-40	9,06	4,52	7,84	8,53	1,60	17,52	3,83	17,52	0,5	0,2
40-60	10,16	2,79	9,79	10,16	6,22	15,77	6,61	15,77	0,2	-0,5
60-80	10,75	4,614	10,04	9,22	6,18	22,65	6,65	22,65	1,7	2,6
80-100	10,33	4,127	9,72	9,07	5,87	21,58	6,38	21,58	1,7	3,4
100-120	9,55	3,833	9,01	8,11	5,74	20,58	6,24	20,58	2,0	4,9

Tab. 41 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w glebie w latach 2002-2005: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Rok	Pb	Cr	Co	Mn	Ni	Cd	Zn	Fe
2002	0,37	-0,67	-0,22	-0,18	0,94	0,99	-0,37	0,30
2003	0,57	0,77	-0,12	-0,28	0,91	0,99	0,99	0,19
2004	0,63	0,57	0,02	-0,15	0,71	0,55	0,43	0,44
2005	0,97	0,89	0,41	-0,42	0,98	1	0,81	0,48

Tab. 42 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w glebie w ujęciu obszarowym w latach 2002-2005: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Miejscowość	Pb	Cr	Co	Mn	Ni	Cd	Zn	Fe
Tworóg	0,61	-0,15	0,22	0,57	0,66	0,08	0,73	0,55
Boruszowice	0,76	0,76	0,6	0,91	0,95	0,95	0,81	0,93
Zbrosławice	-0,79	-0,35	-0,53	0,54	-0,7	-0,02	-0,48	-0,59
Strzybnica	0,67	0,52	-0,23	-0,23	0,76	0,68	-0,32	0,86
Rybna	0,34	-0,78	-0,5	-0,5	0,11	-0,2	-0,72	-0,58

Tab. 43 Zakres zmian współczynników korelacji Cu z innymi metalami w glebie w latach 2002-2005: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Miejscowość	Pb	Cr	Co	Mn	Ni	Cd	Zn	Fe
Boruszowice	0,84 – 1,00	0,80 - 90,90	0,96 – 1,00	0 - 0,99	0,98 - 0,23	0,93 – 1,00	0,89 - 0,90	0,99 – 1,00
Zbrosławice	0,74 – 0,86	0,93 – 1,00	-0,21 - 0,75	-0,57 - 0,62	0,98 - 0,97	0,85 – 0,96	0,87 – 0,94	-0,90- (-0,3)
Strzybnica	0,49 – 1,00	0,31 - 0,98	-0,94 - 0,65	-0,88 - (-0,71)	0,40 - 0,94	0,33 - 0,99	0,52 - 0,57	0,90 - 0,99
Rybna	0,54 - 0,98	0,98 - 0,99	-0,94 - 0,65	0,40 - 0,94	0,85 – 1,00	0,83 – 1,00	0,80 - 0,90	-0,99-(-0,86)

Tab. 44 Współwystępowanie form specjacyjnych Cu z innymi formami pierwiastków w glebie w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie w okresie wegetatywnym (2003-2005): $r \geq 0{,}30$ i $p \leq 0{,}05$; $r \geq 0{,}50$ i $p \leq 0{,}02$ oraz $r \geq 0{,}70$ i $p \leq 0{,}005$

Forma	Pb	Cr	Co	Mn	Ni	Cd	Zn	Fe
zima ogólna zawartość	0,32	0,43	0,58	0,63	0,58	0,83	0,78	0,43
wymienna	0,62	0,02	0,15	0,72	0,17	0,14	0,45	0,81
adsorbowalna	0,43	0,78	0,19	0,08	0,13	0,58	0,92	0,38
połączenia org.	0,16	0,94	0,21	-0,35	-0,04	0,91	0,95	0,2
węglany	0,74	0,98	-0,2	-0,15	0,93	0,97	0,86	0,95
wiosna ogólna zawartość	0,22	0,47	0,35	-0,15	-0,11	0,53	0,17	-0,52
wymienna	0,64	0,08	0,1	-0,26	0,54	0,67	0,66	0,69
adsorbowalna	0,89	-0,07	-0,43	-0,37	0,3	0,3	0,43	-0,02
połączenia org.	0,86	-0,85	0,93	-0,45	-0,1	0,6	0,75	-0,73
węglany	0,99	0,41	0,44	0,36	0,95	0,99	0,99	0,19
lato ogólna zawartość	0,73	0,73	0,01	0,18	0,54	0,78	0,68	0,63
wymienna	0,99	-0,13	0,24	0,91	0,21	0,09	0,39	0,99
adsorbowalna	0,47	0,82	0,18	0	0,15	0,67	0,9	0,41
połączenia org.	0,73	0,93	0,4	-0,39	-0,05	0,9	0,96	0,52
węglany	0,97	0,97	-0,35	-0,14	0,91	1,00	0,78	0,97
jesień ogólna zawartość	0,89	0,95	0,13	0,01	0,84	0,98	0,97	0,81
wymienna	-0,2	0,27	0,39	-0,59	0,8	0,62	0,88	-0,2
adsorbowalna	0,56	0,67	-0,41	-0,11	-0,06	0,47	0,99	0,2
połączenia org.	0,74	1,00	0,76	-0,32	-0,08	0,97	1,00	-0,1
węglany	0,98	1,00	0	-0,12	1,00	1,00	1,00	0,97

Tab. 45 Współwystępowanie form specjacyjnych Cu z innymi metalami w glebie w poszczególnych miejscowościach: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Miejscowość	Pb	Cr	Co	Mn	Ni	Cd	Zn	Fe
Tworóg	0,38	0,31	0,09	0,44	0,09	0,34	0,73	-0,1
Boruszowice	-0,15	0,73	-0,01	-0,09	-0,01	0,47	0,04	-0,53
Zbrosławice	-0,3	0,63	0,08	-0,28	0,19	0,32	-0,13	-0,65
Strzybnica	0,45	0,85	-0,02	0,21	0,29	0,9	0,78	0,83
Rybna	-0,22	0,46	0,05	-0,23	-0,33	0,41	0,02	-0,63

Tab. 46 Współwystępowanie poszczególnych form specjacyjnych Cu z innymi metalami w glebie w poszczególnych miejscowościach: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Miejscowość	Forma	Pb	Cr	Co	Mn	Ni	Cd	Zn	Fe
Tworóg	wymienna	0,93	0,02	0,71	0,99	0,47	0,66	1,00	0,78
	adsorbowalna	0,02	-0,24	0,81	0,99	-0,27	0,48	0,96	0,57
	połączenia org.	-0,53	-0,52	-0,87	0,93	-0,39	-0,6	0,14	-0,3
	węglany	0,03	0,85	-0,79	0,71	0,34	-	0,53	0,15
Boruszowice	wymienna	0,33	0,6	0,31	0,43	0,81	0,3	0,78	0,45
	adsorbowalna	0,68	0,26	0,38	0,79	0,66	0,78	0,72	0,68
	połączenia org.	0,29	-0,65	-0,43	-0,04	0,21	0,6	0,33	0,06
	węglany	0,27	0,57	-0,6	0,66	-0,21	-	0,88	-0,77
Zbrosławice	wymienna	0,86	0,85	0,49	0,48	0,94	0,4	0,61	0,94
	adsorbowalna	-0,23	0,67	0,92	0,62	0,06	-	0,45	0,68
	połączenia org.	0,2	-0,17	-0,79	-0,84	-0,15	-0,08	-0,19	-0,45
	węglany	0,54	-0,36	0,35	0,55	0,18	0,39	0,85	0,65
Strzybnica	wymienna	0,36	0,19	-0,52	-0,41	-0,22	0,91	0,9	0,76
	adsorbowalna	0,24	0,9	0,92	-0,19	-0,26	0,93	0,99	0,92
	połączenia org.	-0,91	0,95	-0,53	-0,95	0,16	0,95	0,94	0,87
	węglany	-0,95	0,94	-0,85	-0,76	0,94	0,91	0,68	0,99
Rybna	wymienna	0,36	-0,06	0,53	0,98	0,33	0,49	0,72	0,64
	adsorbowalna	0,33	-0,34	-0,72	-0,79	-0,29	-0,07	-0,26	-0,84
	połączenia org.	0,34	0,4	-0,79	-0,37	0,91	-0,05	0,45	-0,1
	węglany	0,11	-0,04	-0,49	-0,51	-0,5	-0,44	0,09	-0,19

Tab. 47 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w opadzie kierunkowym (pyłomierz ruchomy) w ciągu roku (2003): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Miesiąc	Pb	Mn	Co	Cr	Ni	Cd	Zn	Fe
styczeń	0,75	0,94	0,88	-0,15	-0,01	0,94	0,91	0,89
luty	0,32	0,77	-0,38	0,58	0,41	0,73	0,57	0,02
marzec	-0,25	0,49	-0,46	-0,36	0,57	0,41	0,21	1,00
kwiecień	-0,66	0,43	0,24	-0,38	-0,31	-0,32	-0,69	0,91
maj	-0,27	0,02	0,20	-0,11	0,72	-0,19	0,31	-0,90
czerwiec	0,02	0,32	0,24	0,24	-0,74	-0,20	0	0,61
lipiec	-0,25	0,98	-0,37	-0,39	0,99	0,13	0,72	-0,70
sierpień	0,47	0,98	-0,31	-0,49	-0,21	0,24	0,81	-0,67
wrzesień	0,78	0,99	-0,23	-0,54	1,00	0,99	0	0,16
październik	0,58	0,36	0,02	0,57	0,93	0,91	0,45	0,26
listopad	0,96	0,95	0,99	0,31	0,97	1,00	0,97	-0,08
grudzień	0,54	0,62	-0,28	0,13	0,32	0,42	0,50	0,39

Tab. 48 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w opadzie całkowitym w ciągu roku: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Miesiąc	Pb	Mn	Co	Cr	Ni	Cd	Zn	Fe
styczeń	0,47	0,68	0,28	0,19	0,61	0,77	0,65	0,62
luty	0,30	0,33	-0,12	0,16	0,29	0,31	0,45	0,09
marzec	0,19	0,08	0,26	-0,20	0,15	0,24	0,37	0,65
kwiecień	-0,40	-0,03	0,99	-0,21	-0,16	-0,10	-0,14	0,23
maj	0,94	0,95	-0,06	-0,02	0,95	0,92	0,98	0,96
czerwiec	0,72	0,91	0,84	-0,16	0,97	0,66	0,93	0,97
lipiec	-0,02	0,43	0,11	-0,35	0,06	0,62	0,18	0,03
sierpień	0,66	0,11	-0,11	-0,39	-0,32	0,05	0,27	-0,59
wrzesień	0,45	0,89	-0,10	0,34	0,28	0,19	-0,01	0,16
październik	0,98	0,98	0,63	0,64	0,57	0,99	0,99	0,94
listopad	0,91	0,96	-0,08	0,87	0,49	0,88	0,92	0,85
grudzień	0,99	0,59	-0,12	0,59	0,87	0,99	0,65	0,51

Tab. 49 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w imisji kierunkowej (pyłomierz stały) w poszczególnych miesiącach roku: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Kierunek imisji	Miesiąc	Pb	Mn	Co	Cr	Ni	Cd	Zn	Fe
Wschód	styczeń	1,00	1,00	-0,14	-0,15	0,94	0,75	0,95	0,98
	luty	-0,15	0,41	0,16	0,19	0,58	0,79	0,52	-0,08
	marzec	0,12	0,97	0,99	-0,22	0,06	0,01	0,93	0,99
	kwiecień	-0,84	0	-0,25	-0,25	-0,95	0	0,77	-0,38
	maj	-0,54	-0,25	-	-0,26	-0,41	-0,44	0,85	0,59
	czerwiec	1,00	0,84	0,99	-0,28	1,00	0,94	0,24	0,99
	lipiec	0,54	0,89	-0,31	-0,48	-0,09	0,97	0,56	-0,98
	sierpień	0,87	-0,25	-0,51	-0,47	-0,6	0,94	0,34	-0,77
	wrzesień	0,99	0,98	-0,31	0,44	0,54	1,00	0,99	0,96
	październik	0,6	0,27	0,06	0,05	0,56	0,81	0,81	0,07
	listopad	0,43	0,54	-0,16	0,51	0,76	0,76	0,8	0,26
	grudzień	0,99	0,46	-0,4	0,47	0,86	1,00	0,69	0,96
Zachód	styczeń	0,96	0,79	0,05	0,31	0,35	0,93	0,3	0,5
	luty	0,49	0,96	0,99	0,36	0,22	0,61	-0,43	0,73
	marzec	0,17	-0,02	0,99	-0,15	-0,26	0,35	0,12	0,95
	kwiecień	-0,14	-0,52	-	0,06	0,06	0,33	-0,18	-0,61
	maj	0,99	1,00	0,99	-0,26	1,00	0,98	0,8	0,99
	czerwiec	0,32	-0,74	-	-0,25	-0,51	-0,68	0,56	0,72
	lipiec	0,8	0,9	-0,29	-0,43	-0,49	0,61	0,63	-0,85
	sierpień	0,99	0,7	-	-0,48	-0,66	-0,16	-0,45	-0,94
	wrzesień	0,99	0,7	0,33	-0,48	-0,66	-0,16	0,98	-0,94
	październik	0,99	0,98	0,59	0,61	0,98	0,99	0,27	1,00
	listopad	0,87	0,79	-0,21	0,41	0,89	0,91	1	0,24
	grudzień	0,99	0,96	-0,22	0,7	0,99	0,89	-0,91	-0,3
Północ	styczeń	0,75	0,75	0,71	0,36	0,51	0,79	0,48	0,66
	luty	0,12	-0,02	-0,03	-0,08	0,33	-0,05	-0,31	-0,36
	marzec	-0,27	0,41	-0,25	-0,42	-0,35	0,77	0,62	0,59
	kwiecień	0,13	-0,21	-	-0,42	0,33	0,4	0,31	0,74
	maj	-0,21	0,36	-0,21	-0,14	0,73	0,45	0,2	-0,25
	czerwiec	1,00	1,00	1,00	-0,21	1,00	0,99	0,52	1,00
	lipiec	-0,23	0,95	0,99	-0,33	0,75	0,39	0,6	-0,93
	sierpień	0,59	0,75	-	-0,51	-0,93	-0,16	-0,58	-0,65
	wrzesień	-0,17	0,21	-0,25	0,23	-0,67	-0,15	0,57	-0,67
	październik	0,94	0,87	0,18	0,39	0,73	0,97	0,52	0,25
	listopad	0,95	1,00	-0,19	0,9	0,44	0,91	0,57	0,91
	grudzień	0,97	0,97	-0,28	0,62	0,99	0,98	-0,56	-0,15
Południe	styczeń	0,92	0,88	0,12	0,29	0,94	0,76	1	0,64
	luty	0,52	0,43	-0,17	0,6	0,71	0,89	0,07	0,5
	marzec	0,86	0,71	0,88	-0,05	0,85	0,08	0,96	0,98
	kwiecień	-0,06	-0,19	0,99	-0,18	-0,81	-0,5	0,69	0,07
	maj	-0,21	0,23	-0,25	-0,5	-0,02	-0,12	0,96	0,54
	czerwiec	-0,4	0,2	-0,51	-0,28	0,13	-0,95	0,86	-0,09
	lipiec	0,37	0,42	0,4	-0,51	0,4	0,5	0,97	0,28
	sierpień	0,7	0,65	-0,25	-0,49	0,27	-0,4	0,2	-0,82
	wrzesień	1,00	0,98	0,99	0,5	0,91	0,41	0,83	0,23
	październik	0,87	0,87	-0,23	0,55	0,92	0,98	0,59	0,98
	listopad	-0,03	-0,05	0,41	-0,24	0,03	0,18	0,97	-0,26
	grudzień	0,41	0,73	-0,16	0,53	0,7	0,74	0,84	-0,05

Tab. 50 Zmiana współwystępowania Cu w imisji z kierunków (pyłomierz stały) w latach 2002-2005: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Kierunek imisji	Rok	Forma	Pb	Mn	Co	Cr	Ni	Cd	Zn	Fe
Zachód	2002	R	0,99	0,58	0,96	0,38	-0,18	0,99	0,99	0,44
		N	0,87	1,00	0,90	0,58	0,53	0,34	0,87	0,64
	2003	R	0,62	0,85	0,40	0,33	0,76	0,62	0,82	0,60
		N	0,32	1,00	0,60	0,48	0,45	0,48	0,97	0,80
	2004	R	0,62	0,18	0,35	0,62	0,66	0,86	-0,23	-0,12
		N	0,78	0,40	0,75	0,96	0,35	0,29	0,95	0,37
	2005	R	0,36	0,20	0,45	0,12	0,18	0,69	0,04	0,36
		N	0,54	0,44	0,53	0,90	0,20	0,37	0,90	0,46
Wschód	2002	R	0,09	0,54	0,96	0,62	-0,24	0,93	0,90	0,94
		N	0,88	0,87	-0,52	-0,52	-0,06	0,26	0,85	0,98
	2003	R	0,97	0,97	0,30	0,96	0,94	0,97	0,96	0,76
		N	0,45	-0,04	0,11	-0,18	0,21	0,95	0,26	0,64
	2004	R	0,13	0,23	0,26	0,28	0,50	0,85	-0,30	0,24
		N	-0,25	0,02	-0,37	-0,59	-0,42	0,57	-0,87	-0,35
	2005	R	0,69	0,93	0,67	-0,14	0,43	0,81	0,72	0,79
		N	0,83	0,13	0,89	0,75	0,64	0,90	0,82	0,93
Północ	2002	R	0,09	0,62	0,22	0,34	-0,09	0,77	0,95	0,59
		N	0,18	0,8	0,14	-0,06	-0,34	0,85	0,88	0,82
	2003	R	0,99	0,99	-0,17	0,99	0,99	0,99	0,10	0,72
		N	0,71	0,78	0,50	-0,26	0,87	0,75	0,95	0,91
	2004	R	-0,06	-0,07	0,30	0,69	0,17	0,75	0,62	-0,39
		N	-0,03	0,46	-0,19	-0,21	-0,03	0,17	0,38	0,14
	2005	R	0,42	0,67	0,34	0,18	0,19	0,07	0,45	0,36
		N	0,64	0,94	0,01	-0,34	-0,04	0,7	0,19	0,70
Południe	2002	R	0,97	-0,43	-0,20	0,30	1,00	0,96	0,99	0,69
		N	1,00	-0,88	-0,09	-0,09	0,76	0,86	0,95	0,81
	2003	R	0,27	0,99	-0,10	0,76	0,13	0,25	0,96	-0,10
		N	0,41	0,99	-0,15	-0,21	-0,06	0,09	0,02	-0,08
	2004	R	0,39	0,17	0,25	0,96	0,87	0,93	0,08	0,09
		N	0,29	0,78	-0,26	-0,34	0,87	0,93	-0,04	0,42
	2005	R	0,77	0,86	0,26	-0,10	0,78	0,71	0,81	0,87
		N	0,96	0,98	0,99	-0,22	0,98	0,84	0,99	0,98

Tab. 51 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w imisji z wybranych kierunków geograficznych (pyłomierz stały): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Kierunek geograficzny	Forma	Pb	Mn	Co	Cr	Ni	Cd	Zn	Fe
Zachód	R	0,69	0,84	0,46	0,44	0,75	0,67	0,84	0,62
	N	0,77	0,84	-0,11	-0,2	0,27	0,77	0,76	0,64
Wschód	R	0,96	0,96	-0,07	0,96	0,92	0,97	0,95	0,72
	N	0,52	0,03	0,19	-0,11	0,03	0,94	0,4	0,67
Północ	R	0,98	0,99	-0,04	0,98	0,99	0,99	0,2	0,72
	N	0,77	0,83	0,36	-0,19	0,86	0,76	0,94	0,88
Południe	R	0,26	0,83	-0,02	0,7	0,25	0,28	0,8	0,01
	N	0,29	0,97	0,04	-0,13	0,09	0,17	0,14	0,04

Tab. 52 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w śniegu w formie rozpuszczalnej R i nierozpuszczalnej N oraz w latach 2003-2004 w poszczególnych miejscowościach: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Miejscowość	Forma/rok	Pb	Mn	Co	Cr	Ni	Cd	Zn	Fe
Tworóg	ogólna zawartość	0,92	-0,07	0,42	0,91	-0,12	0,15	0,29	-0,12
	forma nierozpuszcz.	0,95	0,09	0,63	0,93	0,02	0,12	0,26	0,08
	forma rozp.	-0,3	-0,41	0,79	0,02	0,17	0,59	0,42	-0,91
	2003	-0,26	0,47	0,82	-0,28	0,75	0,71	0,66	0,05
	2004	0,99	-0,8	0,72	0,98	-0,65	-0,04	-0,33	-0,85
Boruszowice	ogólna zawartość	-0,15	0,22	0,27	0,19	-0,17	0,83	-0,22	0,07
	forma nierozpuszcz.	-0,3	0,11	0,45	0,18	-0,17	0,93	-0,27	0,06
	forma rozp.	-0,57	0,42	-0,08	0,58	-0,1	0,73	-0,17	0,09
	2003	0,58	-0,73	0,24	0,02	-0,82	0,16	-0,51	-0,17
	2004	-0,51	-0,02	0,15	-	-0,52	0,86	-0,44	0,98
Zbrosławice	ogólna zawartość	0,53	0,79	0,37	-0,39	0,63	0,85	0,56	0,69
	forma nierozpuszcz.	0,38	0,87	0,14	-0,47	0,70	1,00	0,79	0,94
	forma rozp.	0,86	0,67	0,58	0,58	0,79	0,85	0,35	0,72
	2003	0,87	0,81	0,12	-0,88	0,27	0,87	0,72	0,95
	2004	0,4	0,81	0,66	0,59	0,87	0,83	0,43	0,92
Strzybnica	ogólna zawartość	0,83	-0,03	0,43	0,79	0,01	0,04	0,22	-0,11
	forma nierozpuszcz.	0,83	0,05	0,59	0,81	0,02	0,44	0,55	0,38
	forma rozp.	0,74	0,22	0,76	0,15	0,7	0,02	0,74	-0,18
	2003	0,9	-0,5	0,27	0,83	-0,9	-0,54	0,84	-0,78
	2004	0,59	0,61	0,82	-0,52	0,8	0,69	0,68	0,17
Rybna	ogólna zawartość	0,85	0,14	-0,16	-0,16	0,18	0,11	0,02	0,24
	forma nierozpuszcz.	0,86	-0,09	0,59	-	0,32	-0,01	-0,11	0,13
	forma rozp.	0,59	0,65	-0,51	-0,21	0,37	0,46	0,24	0,65
	2003	0,98	-0,91	-0,08	-	-1,00	0,62	0,97	-0,74
	2004	0,96	0,06	-0,12	0,02	0,59	0	-0,2	0,92

Tab. 53 Znaczenie gatunku rośliny dla sposobu współwystępowania Cu z innymi metalami: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Gatunek rośliny	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
Babka lancetowata	-0,16	0,21	-0,65	0,37	0,59	0,78	0,59	-0,68	-0,04	-0,04	-0,17	-0,79
Blekot polny	0,25	0,38	0	0,25	0,42	0,44	0,58	-0,04	0,23	-0,03	0,12	0,13
Bylica pospolita	0	0,04	0,75	0,56	0,41	0,41	0,37	0,24	0,36	0,49	0,86	0,29
Bylica piołun	0,13	0,38	0,01	0,11	0,16	0,05	0,14	0,15	0,04	0,42	0,14	0,07
Chrzan pospolity	0,54	0,5	0,54	0,79	-0,23	0,6	-0,07	-0,04	-0,26	-0,39	-0,09	0,06
Dziewanna fioletowa	0,99	1,0	1,0	0,96	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	1,0	0,99	0,97
Dziewanna wielokwiatowa	0,32	0,29	0,24	-0,01	0,21	0	-0,05	0,02	-0,23	-0,02	0,63	0,43
Dziurawiec zwyczajny	0,17	0,04	0,36	-0,30	0,64	0,21	0,38	0,6	0,17	-0,16	0,78	0,20
Glistnik jaskółcze ziele	-0,51	0,36	-0,39	0,26	0,72	-0,59	-0,44	-0,06	-0,17	-0,32	-0,3	-0,58
Jaskier polny	0,62	0,69	0,62	0,66	-0,41	-0,15	0,68	0,69	-0,32	-0,57	0,3	0,77
Komosa biała	0,72	-0,08	0,63	0,66	-	0,92	0,96	0,56	0,94	0,68	0,8	0,98
Koniczyna biała	0,98	1,0	0,94	0,75	0,76	0,81	0,85	0,61	0,77	-0,93	0,46	0,96
Marchew zwyczajna	0,71	0,03	0,69	-0,27	-0,26	0,58	0,01	0,06	-0,39	-0,23	0,66	0,92
Mniszek pospolity	0,35	0,18	0,06	-0,02	0,39	0,19	0,49	0,48	-0,02	0,27	0,14	0,41
Narecznica samcza	0,88	0,78	-0,7	0,24	0,46	0,55	0,96	0,54	-0,53	-0,94	0,61	0,95
Nawłoć pospolita	0,82	0,9	0,95	-0,04	0,04	0,84	0,23	0,9	0,95	0,96	0,43	0,78
Oset nastroszony	0,55	0,62	-0,06	-0,04	-	0,41	-0,47	0,8	-0,05	0,54	0,52	0,36
Podbiał pospolity	0,87	0,83	0,65	-1,0	-0,1	0,95	-0,70	-0,73	-0,82	0,1	-0,32	0,98
Pokrzywa zwyczajna	0,96	0,91	0,65	0,97	0,92	0,95	0,98	0,98	0,94	1,0	0,96	0,97
Przytulia właściwa	0,01	0,93	0,37	1,0	0,21	0,25	0,60	0,86	-0,72	-0,89	0,93	0,82
Rumianek bezpromieniowy	0,69	0,88	0,17	0,73	-	0,95	0,65	0,59	0,93	0,79	0,87	0,41
Słonecznik bulwiasty	0,86	0,7	0,39	-0,11	-0,3	0,72	0,79	0,51	0,32	-0,02	0,64	0,72

Tab. 54 Zmiana współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin w latach 2002-2005: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Gatunek rośliny	rok	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
Mniszek pospolity	**2002**	0,17	-0,26	0,03	-0,37	0,09	0,89	0,51	0,32	-0,29	0,71	0,44	0,61
	2003	0,88	0,53	0,77	0,54	0,85	0,71	0,81	0,68	0,6	0,46	0,04	0,93
	2004	0,85	0,35	0,02	0,03	0,37	0,17	0,63	0,61	0,07	0,15	0,38	0,49
Bylica pospolita	**2002**	0,6	0,63	0,79	-0,14	0,12	0,15	0,22	0,34	0,62	0,73	0,93	0,42
	2003	0,96	0,88	0,01	0,71	-	0,17	0,15	0,63	0,67	0,58	0,54	-0,65
	2004	0,92	0,93	0,99	0,84	0,93	0,91	0,91	0,94	-0,23	-0,53	-0,03	0,93
Pokrzywa zwyczajna	**2002**	0,89	0,62	0,23	0,23	0,51	0,45	0,24	0,95	0,35	0,79	0,64	0,95
	2003	0,77	0,73	0,62	0,55	0,75	0,22	0,61	0,89	0,24	0,89	0,91	0,89
	2004	0,89	0,68	0,87	0,62	0,62	0,55	0,4	0,9	0,06	0,63	0,85	0,96
	2005	0,83	0,74	0,67	0,87	0,89	0,45	0,23	0,86	0,21	0,72	0,89	1,0
Nawłoć pospolita	**2002**	0,79	0,83	0,66	-0,01	0,73	0,92	0,81	0,7	0	0,71	0,82	0,93
	2003	0,77	0,47	0,38	-0,18	0,09	0,59	0,6	0,01	-0,1	0,47	0,59	0,68
	2004	0,84	0,93	0,99	-0,06	-0,06	0,89	-0,06	1,00	1,00	1,00	1,00	0,83
	2005	0,33	0,48	0,59	0,03	0,27	0,27	-0,08	0,22	-0,03	-0,15	0,25	0,89
Glistnik jaskółcze ziele	**2002**	-1,00	-1,00	-0,7	0,93	0,97	-0,93	-1,00	-0,95	-0,36	-0,51	-0,89	-0,99
	2003	-0,35	0,98	0,99	0,71	0,97	0,95	0,78	0,64	0,78	0,86	0,75	0,94
	2004	-0,78	0,78	-0,43	0,48	0,90	0,89	0,83	0,78	0,63	-0,78	0,63	0,87
Bylica piołun	**2002**	-0,24	-0,14	0,08	0,49	-0,03	-0,24	-0,15	-0,41	0,27	0,28	-0,68	-0,53
	2003	0,23	0,64	0,5	0,18	-0,06	-0,05	0,35	-0,07	0,02	0,46	0,14	0,28
	2004	0,37	0,3	0,16	-0,07	0,2	-0,02	0,21	0,04	0,21	0,42	0,2	0,2
	2005	0,18	0,3	-0,12	0,11	-0,36	0,06	0,06	0,17	-0,25	-0,02	0,13	0,06
Jaskier polny	**2002**	0,92	0,91	0,96	0,49	-0,98	0,9	0,8	0,2	-1,00	-0,94	0,2	0,95
	2003	0,78	0,85	0,78	0,63	-0,80	-0,83	0,78	0,63	0,68	-0,78	0,43	0,89
	2004	0,89	0,89	0,87	0,72	-0,78	-0,5	0,91	0,91	-0,71	-0,27	0,59	0,9

Tab. 55 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Mniszka pospolitego** (*Taraxacum offlcinale*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	0,74	0,52	0,6	0,17	0,69	0,18	0,67	0,24	0,65	0,6	0,5	0,8
łodyga	0,87	0,79	0,03	-0,12	0,72	0	0,82	0,38	0,3	0,79	0,23	0,84
korzeń	0,21	0,01	-0,02	0,06	0,3	0,06	0,46	0,59	0,02	0,34	0,22	0,29
liść	0,5	0,28	-0,03	-0,13	0,33	0,31	0,39	0,16	-0,19	-0,09	0	0,42

Tab. 56 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Bylicy pospolita** (*Artemisia vulgaris L.)*: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	0,09	0,65	0,78	0,90	0,68	0,73	0,41	0,40	0,70	0,45	0,84	0,58
łodyga	-0,41	0,61	0,99	1,00	1,00	0,45	-0,07	-0,47	-0,25	-0,9	-0,27	0,96
korzeń	-0,55	-0,52	0,19	-0,67	0,26	0,79	0,51	0,33	-0,41	-0,33	1,00	0
liść	-0,61	0,94	0,8	0,9	0,76	0,21	0,61	0,27	0,72	0,56	0,94	0,62

Tab. 57 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Dziewanny fioletowej** (*Verbascum phoeniceum L*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	0,08	0,78	0,42	0,51	0,55	-0,05	0,25	0,69	0,58	0,51	0,46	0,78
łodyga	0,52	0,25	0,51	0,59	0,25	0,58	0,56	0,39	0,32	-0,02	0,26	0,45
korzeń	0,95	0,89	0,69	0,63	0,29	0,99	0,96	1	0,6	0,99	0,59	0,24
liść	0,55	0,69	0,96	0,69	0,14	0,72	0,07	0,6	0,96	0,63	0,61	0,42

Tab. 58 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Pokrzywy zwyczajnej** (*Urtica dioica L.*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	0,71	0,73	0,21	0,41	0,42	0,62	0,54	0,39	0,55	0,53	0,56	0,66
łodyga	0,25	0,37	0,07	0,28	0,37	0,58	0,29	0,25	0,12	0,18	0,34	0,11
korzeń	0,96	0,24	0,43	0,35	0,53	0,59	0,94	0,98	0,46	0,82	0,93	0,65
liść	0,56	0,53	0,69	0,49	0,92	0,49	0,78	0,88	0,54	0,46	0,72	0,48

Tab. 59 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Nawłoci pospolitej** (*Solidago virgaurea L.S.S*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	0	0,54	0,05	0,02	-0,09	0,65	0,05	0,8	0,09	0,29	0,83	0,07
łodyga	0,01	0,16	0,08	0,16	-0,16	0,01	-0,07	0,01	0,02	0,69	0,79	0,08
korzeń	0,85	0,55	0,89	-0,03	0,39	0,22	0,98	0,8	0,2	0,41	0,98	0,45
liść	0,99	1	1	-0,1	-0,03	0,95	-0,1	0,99	1	1	0,98	0,99

Tab. 60 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Bylicy piołun** (*Artemisia absinthium L.*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	0,23	0,54	0	0,36	0,26	-0,03	0,39	0,29	0,34	0,76	0,18	-0,04
łodyga	0,05	0,6	0,03	0,04	0,3	-0,08	0,11	0,09	0,45	-0,25	-0,06	-0,01
korzeń	0,19	0,22	-0,13	-0,08	0,34	0,1	0,19	-0,05	-0,03	0,5	0,21	0,09
liść	0,1	0,72	-0,01	0,5	-0,1	-0,13	0,31	0,26	0,58	0,07	0,01	-0,15

Tab. 61 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Marchwi zwyczajnej** (*Daucus carota L.*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	-0,08	-0,87	0,22	0,81	1,00	-0,05	0,13	-0,95	1,00	0,51	0,46	0,78
łodyga	-0,11	0,8	0,52	-0,12	-	0,48	0,68	0,43	-0,56	-0,8	0,46	0,25
korzeń	0,79	0,79	0,88	0,55	-0,95	0,67	-0,39	0,27	0,92	-0,88	1	1
liść	-0,05	-0,65	0,88	-0,99	-0,74	-0,78	-0,96	-0,96	-0,84	-0,73	0,58	0,99

Tab. 62 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Blekotu polnego** (*Aethusa cynapium subsp.agrestis*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	-0,84	-0,97	-0,47	-0,01	-0,24	-0,29	-1,00	-0,93	-0,86	-0,77	-0,73	-0,43
łodyga	0,99	0,69	-0,67	1,00	1,00	0,97	1,00	0,19	0,18	-1,00	0,78	1,00
korzeń	1,00	0,97	0,43	0,94	0,85	0,98	0,85	0,75	0,31	0,12	0,97	0,95
liść	-0,24	-0,97	-0,5	-0,04	0,2	0,2	1,00	-0,65	0,92	0,48	0,91	-0,5

Tab. 63 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Dziurawca zwyczajnego** (*Hypericum perforatum L.*): r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Cześć morfologiczna	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
kwiat	0,68	0,78	0,63	-0,48	0,78	0,68	0,78	0,43	0,43	0,30	0,40	0,49
łodyga	0,83	0,72	-0,35	-1,00	0,80	0,91	0,24	0,8	0,75	0,08	0,99	0,83
korzeń	-0,08	0,74	0,42	-1,00	0,69	-0,24	0,66	0,81	1,00	-0,97	0,94	-0,14
liść	-0,02	-0,48	0,99	-0,52	0,98	0,9	-0,99	0,96	-0,96	-0,92	0,38	0,66

Tab. 64 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w roślinach w ujęciu obszarowym: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Miejscowość	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
Tworóg	0,43	0,81	0,82	0,03	0,06	0,81	0,19	0,83	0,85	0,82	0,4	0,51
Boruszowice	0,24	0,2	0,07	-0,09	0,16	0,11	0,71	0,23	0,02	0,13	0,28	0,3
Zbrosławice	0,32	0,16	-0,03	0,32	0,17	0,6	0,26	0,15	0,18	0,04	0,19	-0,09
Strzybnica	0,17	0,28	0,02	0,2	0,38	0,22	0,31	-0,01	0,32	-0,08	0,32	0,06
Rybna	0,84	0,9	0,08	0,04	0,69	0,08	0,7	0,1	0,06	0,31	-0,01	0,79

Tab. 65 Porównanie współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Tworóg:**
r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Gatunek rośliny	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
Blekot polny	-0,06	0,13	0,35	0,23	0,47	0,08	0,02	-0,33	0,08	-0,2	-0,07	-0,2
Bylica piołun	0	0,58	-0,03	0,33	-0,1	0,01	0,06	0,16	0,34	0,3	0,05	-0,03
Bylica pospolita	0,92	0,93	0,99	0,84	0,93	0,91	0,91	0,94	-0,23	-0,53	-0,03	0,93
Dziewanna wielkokwiatowa	-0,04	-0,28	0,96	0,16	0,52	0,07	0,06	-0,12	-0,4	0,03	0,26	0,28
Dziurawiec zwyczajny	-0,57	-0,44	-0,19	0,08	-0,23	-0,29	-0,34	-0,61	0,18	0,34	-0,6	-0,36
Jaskier polny	0,89	0,89	0,87	0,72	-0,23	-0,05	0,91	0,91	0,71	-0,27	0,59	0,9
Marchew zwyczajna	0,87	-0,07	0,94	-0,42	0,22	0,63	0,32	0,27	-0,2	0,86	0,88	0,92
Mniszek Pospolity	0,9	0,91	0,92	0,7	0,98	-0,28	-0,21	-0,77	0,04	-0,38	0,7	0,7
Nawłoć pospolita	0,97	0,97	0,96	0,52	0,18	0,98	0,51	0,97	0,96	0,97	0,42	0,96
Podbiał pospolity	0,87	0,83	0,65	-0,1	-0,1	0,95	-0,7	-0,73	-0,82	0,1	-0,32	0,98
Pokrzywa zwyczajna	0,91	0,86	-0,18	0,86	0,73	0,62	0,95	0,82	0,92	-0,17	0,84	0,85

Tab. 66 Zmiana współwystępowania korelacji Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin – **Tworóg**: r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Długość łodygi [cm]	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
0-20	-0,07	0,15	-0,43	0,33	-0,73	-0,32	0,87	0,98	-0,79	-0,91	0,99	0,94
20-40	0,54	0,23	0,61	0,98	0,25	0,26	0,05	0,97	-0,23	-0,65	0,98	0,93
40-60	-0,57	-0,93	-0,5	0,11	-0,91	-0,27	0,37	-0,85	0,22	0,16	-0,84	-0,44
60-80	0,81	0,37	0,85	-1,0	-0,42	0,95	-0,95	-0,51	0,98	0,98	-0,54	-0,59
80-100	0,99	0,36	0,87	0,97	-0,39	0,96	-0,94	-0,48	0,98	0,97	-0,51	-0,84
100-120	0,76	0,98	0,93	-0,57	0,47	0,81	-0,82	0,39	0,43	0,43	0,36	0,08

Tab. 67 Porównanie współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Boruszowice:** r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Gatunek rośliny	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
Bylica	0,64	0,28	-0,12	-0,27	0,26	-0,09	0,33	-0,02	0,15	0,24	0,01	0,38
Bylica pospolita	0,6	0,77	0,77	0,44	0,56	0,24	0,13	-0,23	-0,03	0,67	0,84	0,6
Dziewanna	0,88	0,94	0,9	0,14	0,7	0,36	0	-0,38	0,04	0,29	0,92	0,95
Mniszek	0,58	0,23	0,46	-0,36	0,03	0,67	0,63	0,21	0,09	0,53	0,44	0,92
Narecznica	0,88	0,78	-0,7	0,24	0,46	0,55	0,96	0,54	-0,53	-0,94	0,61	0,95
Nawłoć	-0,07	-0,06	0,14	0,09	0,11	0,16	0,08	-0,13	-0,06	-0,22	0,03	0,1
Pokrzywa zwyczajna	0,44	0,1	0,51	0,62	-0,13	0,69	0,61	0,57	-0,05	0,01	-0,12	0,53

Tab. 68 Zmiana współwystępowania korelacji Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin – **Boruszowice:** r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Długość łodygi [cm]	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
0-20	-0,25	-0,89	0,55	0,2	-0,24	-0,31	-0,29	1,0	-0,82	-1,0	1,0	-0,61
20-40	-0,96	0,46	0,78	0,18	0,99	-0,98	-0,64	1,0	0,42	-0,12	0,99	0,95
40-60	-0,58	0,15	0,9	-0,13	-0,53	-0,76	0,85	0,92	0,42	0,07	0,73	-0,96
60-80	-0,56	-0,94	0,44	0,41	-0,65	-0,6	0,92	-0,77	-0,53	-0,93	-0,96	-0,15
80-100	-0,6	-0,99	0,07	-0,75	0,85	-0,55	0,97	-0,16	-0,65	-0,95	-1,0	-0,13
100-120	-0,48	-0,99	0,18	-0,59	0,91	-0,78	0,91	0,05	-0,73	-0,99	-0,97	-0,28

Tab. 69 Porównanie współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Strzybnica:**
r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Gatunek rośliny	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
Bylica piołun	0,35	0,35	0,02	-0,12	0,53	0,26	0,31	0,36	0,43	0,61	0,24	0,2
Dziewanna wielkokwiatowa	0,55	0,19	-0,6	-0,17	-0,37	-0,15	-0,07	0,82	-0,36	-0,28	0,89	0,11
Glistnik jaskółcze ziele	-1,0	-1,0	-0,7	0,93	0,97	-0,93	-1,0	-0,95	-0,36	-0,51	-0,89	-1,0
Jaskier polny	0,92	0,91	-1,0	-0,49	-0,98	0,9	0,8	0,2	-1,0	-0,94	0,2	0,9
Marchew zwyczajna	0,27	0,87	0,97	0,93	0,2	0,78	0,56	0,7	0,89	0,62	0,87	0,25
Mniszek	0,99	0,99	-0,33	-0,42	0,94	-0,18	0,99	0,7	-0,26	-0,03	0,14	0,09
Mniszek pospolity	0,6	-0,18	0,95	0,03	0,59	0,8	0,62	0,95	-0,26	-0,03	0,14	0,09
Nawłoć	0,33	0,3	0,35	-0,04	-0,01	0,37	0,49	0,51	-0,17	-0,36	0,46	0,34
Pokrzywa zwyczajna	0,59	0,87	-0,02	0,65	0,62	0,67	0,93	0,59	0,67	0,16	0,81	1,0
Słonecznik	0,91	0,77	-0,05	0,10	0,66	0,68	0,76	0,25	0,06	-0,29	0,46	0,7
Szczaw	0,97	0,97	0,98	-0,73	0,80	0,84	0,79	0,93	0,76	0,75	1,0	0,84

Tab. 70 Zmiana współwystępowania korelacji Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin – **Strzybnica:**
r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Długość łodygi [cm]	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
0-20	0,36	0,45	0,78	0,69	0,44	0,65	0,42	0,84	-0,11	0,23	0,53	0,91
20-40	-0,48	-0,97	-0,18	0,11	0,95	-0,69	0,97	0,87	0,61	-0,76	0,31	-0,38
40-60	0,28	-0,75	0,69	-0,77	0,80	-0,08	0,01	-0,99	0,25	0,17	0,98	-0,95
60-80	-0,82	0,98	0,91	0,63	0,90	-0,9	0,69	0,76	-0,48	-0,24	0,98	-0,55
80-100	-0,82	0,98	0,92	-0,63	-0,56	-0,96	-0,44	0,73	-0,51	-0,83	1,0	-0,55
100-120	-0,92	0,98	0,92	-0,54	-0,57	-0,98	-0,44	0,43	-0,52	-0,83	0,99	-0,55

Tab. 71 Porównanie współwystępowania Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Rybna**:
r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Gatunek rośliny	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
Bylica piołun	0,12	0,67	0,02	0,09	-0,28	-0,15	0,27	0,05	0,11	0,6	0,29	-0,17
Dziewanna fioletowa	0,99	1,00	1,00	0,96	0,97	0,97	0,98	0,98	0,98	1,00	0,99	0,97
Koniczyna biała	0,98	1,00	0,94	0,75	0,76	0,81	0,85	0,61	0,77	-0,93	0,46	0,96
Marchew zwyczajna	0,55	0,99	0,81	0,93	0,86	1,00	-0,15	-0,8	0,8	0,66	-0,16	-0,51
Mniszek pospolity	0,99	0,99	-0,33	-0,42	0,94	-0,18	0,99	0,7	-0,29	0,96	0,6	0,99
Nawłoć pospolita	0,1	0,33	0,09	-0,1	-0,04	0,2	0,43	-0,04	-0,21	0,3	-0,2	0,34
Pokrzywa zwyczajna	0,96	0,96	0,17	0,01	0,92	0,1	0,88	0,29	0,28	0,2	-0,07	0,92

Tab. 72 Zmiana współwystępowania korelacji Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin – **Rybna**:
r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Długość łodygi [cm]	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
0-20	0,88	0,91	0,96	0,62	0,92	0,97	0,89	0,87	-0,08	-0,14	0,94	0,99
20-40	-0,19	-0,64	-0,08	0,65	-	-0,55	-0,9	0,48	-0,93	-0,99	0,72	0,49
40-60	-0,8	0,71	-0,5	1,00	-	-0,93	0,31	0,83	-0,17	-0,94	0,81	0,79
60-80	-0,97	-0,6	-0,18	0,47	0,62	-0,6	-0,99	0,64	-1,00	-1,00	0,44	0,88
80-100	-0,95	-0,6	-0,25	-0,12	0,62	-0,6	-0,22	0,64	-1,00	-1,00	0,44	0,9
100-120	-0,98	-0,73	-0,23	-0,36	0,55	-0,47	-0,17	0,58	-1,00	-1,00	0,54	0,87

Tab. 73 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych gatunkach roślin – **Zbrosławice**:
r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

Gatunek rośliny	Pb	Mn	Na	K	Co	Cr	Ni	Cd	Mg	Ca	Zn	Fe
Bylica piołun	0,1	0,56	0,61	0,31	0,46	0	0,03	0,08	0,27	0,67	0,51	-0,01
Dziurawiec zwyczajny	0,95	0,87	0,78	-0,58	0,93	0,81	0,68	0,91	0,38	-0,28	0,96	0,83
Glistnik jaskółcze ziele	-0,35	0,98	1,0	0,71	0,97	0,95	0,78	0,64	0,78	0,86	0,75	0,94
Komosa biała	0,72	-0,08	0,63	0,66	-	0,92	0,96	0,56	0,94	0,68	0,8	0,98
Mniszek pospolity	0,92	0,91	-0,55	-0,41	0,85	-0,43	0,9	-0,59	0,94	0,9	-0,09	-0,59
Nawłoć pospolita	0,05	0,05	0,14	0,04	-0,04	0,34	0,05	0,37	0,13	0,05	0,32	-0,02
Oset nstroszony	0,77	0,62	0,31	-0,6	-	0,54	-0,8	0,66	0,98	0,76	0,78	0,47
Pokrzywa zwyczajna	0,45	0,14	-0,04	0,35	0,11	0,65	0,44	0,17	0,6	0,1	0,76	-0,14
Przytulia właściwa	0,01	0,93	0,37	1	0,21	0,25	0,6	0,86	-0,72	-0,89	0,93	0,82
Tasznik pospolity	-0,05	0,89	0,71	-0,24	0,85	0,97	0,67	-0,01	0,99	0,95	0,87	0,85
Słonecznik bulwiasty	0,96	0,99	0,72	0,67	-0,56	0,04	0,96	0,59	0,92	0,71	0,94	0,99

Tab. 74 Współczynnik specyficznej kumulacji Cu w funkcji wysokości położenia segmentu rośliny [μg/g]

Miejscowość	Część łodygi	Pokrzywa zwyczajna	Nawłoć pospolita	Bylica piołun
Boruszowice	łodyga 0-20	0,73	0,57	1,67
	łodyga 20-40	0,69	0,62	1,04
	łodyga 40-60	0,67	0,90	1,35
	łodyga 60-80	0,67	1,00	0,87
	łodyga 80-100	0,63	1,06	0,80
	łodyga 100	0,62	1,12	0,75
Strzybnica	łodyga 0-20	0,70	1,23	0,52
	łodyga 20-40	0,13	1,47	0,54
	łodyga 40-60	0,86	0,99	0,55
	łodyga 60-80	0,83	1,89	0,67
	łodyga 80-100	0,77	1,80	0,68
	łodyga 100	0,76	1,72	0,67
Tworóg	łodyga 0-20	0,58	0,66	0,85
	łodyga 20-40	0,59	0,61	0,68
	łodyga 40-60	0,70	0,76	0,61
	łodyga 60-80	0,70	0,61	0,62
	łodyga 80-100	0,75	0,61	0,62
	łodyga 100	0,62	0,58	0,62
Zbrosławice	łodyga 0-20	1,10	0,93	0,66
	łodyga 20-40	0,76	0,98	0,63
	łodyga 40-60	0,88	0,90	0,97
	łodyga 60-80	0,97	1,35	0,94
	łodyga 80-100	0,95	1,42	0,66
	łodyga 100	0,73	1,02	0,73
Rybna	łodyga 0-20	0,78	1,14	0,94
	łodyga 20-40	0,33	1,02	0,97
	łodyga 40-60	0,58	1,35	1,07
	łodyga 60-80	0,57	0,95	1,02
	łodyga 80-100	0,54	0,95	1,02
	łodyga 100	0,53	0,93	0,96

Tab. 75 Zmiana współczynników specyficznej kumulacji Cu w wybranych gatunkach roślin w ujęciu obszarowym [µg/g]

Miejscowość	Część rośliny	Mniszek pospolity	Bylica pospolita	Dziewanna wielkokwiatowa	Krwawnik pospolity	Pokrzywa zwyczajna	Nawłoć pospolita	Bylica piołun	Blekot pospolity	Słonecznik bulwiasty
Boruszowice	korzeń	3,52	1,32	1,59	6,46	0,44	0,22	2,33	0,32	-
	łodyga	2,54	2,03	0,92	1,08	0,57	0,53	2,29	0,81	-
	liść	0,73	2,23	2 ,36	1,57	0,54	0,42	0,86	0,61	-
	kwiat	1,96	1,00	-	1,94	0,45	0,33	1,88	0,92	-
Strzybnica	korzeń	0,33	-	1,67	0,31	6,63	0,86	1,51	-	0,86
	łodyga	-	-	0,72	1,06	0,58	0,60	0,50	-	0,55
	liść	0,54	-	1,16	7,48	6,24	0,44	0,70	-	0,45
	kwiat	1,55	-	0,79	3,37	0,44	0,72	2,50	-	0,77
Tworóg	korzeń	0,94	0,42	0,87	5,00	4,75	5,21	4,84	0,31	-
	łodyga	1,95	0,64	0,73	1,61	6,33	3,01	2,40	0,58	-
	liść	0,75	0,11	0,52	1,89	2,36	1,42	5,70	0,18	-
	kwiat	1,50	0,41	0,55	2,88	0,52	3,67	5,46	0,57	-
Zbrosławice	korzeń	0,85	-	-	6,60	6,83	0,42	0,40	-	0,36
	łodyga	1,38	-	-	0,96	9,80	0,44	0,56	-	0,39
	liść	1,12	-	-	3,42	5,91	0,89	0,99	-	0,30
	kwiat	1,03	-	-	4,24	0,51	6,45	0,85	-	0,26
Rybna	korzeń	3,82	-	0,53	0,78	0,80	0,82	0,77	-	-
	łodyga	3,68	-	0,56	0,60	0,87	0,61	1,04	-	-
	liść	3,53	-	0,45	1,11	0,73	0,51	0,48	-	-
	kwiat	3,40	-	-	0,46	0,34	0,66	1,26	-	-

Tab. 76 Zmiana indeksu geokumulacyjnego dla Cu w funkcji wysokości położenia segmentu rośliny

Miejscowość	Część łodygi	Pokrzywa zwyczajna	Nawłoć pospolita	Bylica piołun
Boruszowice	łodyga 0-20	0,17	0,16	0,53
	łodyga 20-40	0,19	0,24	0,12
	łodyga 40-60	0,21	0,08	0,10
	łodyga 60-80	0,21	0,03	0,09
	łodyga 80-100	0,23	0,05	0,13
	łodyga 100	0,24	0,13	0,16
Strzybnica	łodyga 0-20	0,18	0,17	0,21
	łodyga 20-40	0,50	0,24	0,19
	łodyga 40-60	0,01	0,07	0,18
	łodyga 60-80	0,00	0,36	0,10
	łodyga 80-100	0,03	0,33	0,09
	łodyga 100	0,04	0,31	0,10
Tworóg	łodyga 0-20	0,12	0,06	0,05
	łodyga 20-40	0,11	0,09	0,05
	łodyga 40-60	0,04	0,00	0,10
	łodyga 60-80	0,04	0,10	0,09
	łodyga 80-100	0,01	0,10	0,08
	łodyga 100	0,09	0,12	0,09
Zbrosławice	łodyga 0-20	0,17	0,10	0,21
	łodyga 20-40	0,11	0,24	0,05
	łodyga 40-60	0,07	0,08	0,08
	łodyga 60-80	0,12	0,16	0,09
	łodyga 80-100	0,11	0,18	0,04
	łodyga 100	0,01	0,14	0,10
Rybna	łodyga 0-20	0,24	0,13	0,04
	łodyga 20-40	0,42	0,08	0,06
	łodyga 40-60	0,17	0,20	0,10
	łodyga 60-80	0,18	0,05	0,08
	łodyga 80-100	0,20	0,04	0,08
	łodyga 100	0,20	0,04	0,05

Tab. 77 Indeks geokumulacyjny dla Cu w wybranych gatunkach roślin w ujęciu obszarowym

Miejscowość	Część rośliny	Mniszek pospolity	Bylica pospolita	Dziewanna wielkokwiatowa	Krwawnik pospolity	Pokrzywa zwyczajna	Nawłoć pospolita	Bylica piołun	Blekot pospolity
Boruszowice	korzeń	0,93	0,51	0,59	1,20	0,03	0,27	0,51	0,11
	łodyga	0,37	0,27	0,07	0,00	0,28	0,31	0,33	0,13
	liść	0,10	0,58	0,43	0,96	0,03	0,15	0,17	0,02
	kwiat	0,40	0,11		0,39	0,24	0,38	0,38	0,07
Strzybnica	korzeń	-	-	0,70	0,04	1,29	0,31	0,65	-
	łodyga	-	-	0,07	0,10	0,16	0,33	-0,22	-
	liść	-	-	0,46	1,26	1,19	0,03	0,24	-
	kwiat	-	-	0,24	0,87	0,25	0,20	-	-
Tworóg	korzeń	0,27	0,23	-	1,31	1,29	1,33	-	0,10
	łodyga	0,26	0,07	-	0,33	0,92	0,60	-	0,12
	liść	0,16	0,28	-	0,96	1,06	0,84	-	0,05
	kwiat	0,07	0,02	-	0,82	0,24	0,93	1,10	0,12
Zbrosławice	korzeń	0,40	-	-	1,29	1,30	0,09	0,07	-
	łodyga	0,27	-	-	0,11	1,30	0,23	0,12	-
	liść	0,40	-	-	0,88	1,12	0,29	0,34	-
	kwiat	0,26	-	-	0,87	0,35	1,05	0,17	-
Rybna	korzeń	0,15	-	0,04	0,12	0,14	0,14	0,07	-
	łodyga	0,33	-	0,18	0,16	0,01	0,14	0,10	-
	liść	0,06	-	0,09	0,30	0,05	0,08	0,62	-
	kwiat	0,71	-	-	0,16	0,29	0,01	0,28	-

Tab. 78 Proces wzbogacenia łodygi Cu w funkcji położenia segmentu rośliny

Miejscowość	Część łodygi	Pokrzywa zwyczajna	Nawłoć pospolita	Bylica piołun
Boruszowice	łodyga 0-20	2,36	5,08	8,91
	łodyga 20-40	2,24	2,00	3,36
	łodyga 40-60	2,18	2,92	4,38
	łodyga 60-80	2,16	3,24	2,81
	łodyga 80-100	2,05	3,11	2,61
	łodyga 100	2,01	2,62	2,44
Tworóg	łodyga 0-20	3,27	3,71	4,78
	łodyga 20-40	3,30	3,45	3,84
	łodyga 40-60	3,91	4,28	3,41
	łodyga 60-80	3,92	3,42	3,47
	łodyga 80-100	4,22	3,41	3,52
	łodyga 100	3,47	3,24	3,46
Zbrosławice	łodyga 0-20	4,95	4,21	0,28
	łodyga 20-40	3,44	5,79	1,51
	łodyga 40-60	3,97	4,06	2,33
	łodyga 60-80	4,39	6,09	0,99
	łodyga 80-100	4,30	5,06	1,05
	łodyga 100	3,29	4,59	0,85
Rybna	łodyga 0-20	0,73	0,88	1,07
	łodyga 20-40	0,31	0,91	0,95
	łodyga 40-60	0,54	1,00	1,26
	łodyga 60-80	0,53	0,96	0,89
	łodyga 80-100	0,51	0,95	0,88
	łodyga 100	0,50	0,90	0,87

Tab. 79 Przeciętne współczynniki wzbogacenia Cu w wybranych gatunkach roślin w ujęciu obszarowym

Miejscowość	Część rośliny	Mniszek pospolity	Bylica pospolita	Dziewanna wielkokwiatowa	Krwawnik pospolity	Pokrzywa zwyczajna	Nawłoć pospolita	Bylica piołun
Boruszowice	korzeń	3,78	1,42	1,71	6,93	0,47	0,23	6,87
	łodyga	1,77	1,73	4,65	0,92	0,48	0,45	8,26
	liść	0,59	1,80	4,32	1,27	0,44	0,34	5,36
	kwiat	3,10	5,09	-	1,67	4,06	0,28	6,82
Strzybnica	korzeń	0,89	-	2,81	0,82	17,72	0,64	4,03
	łodyga	-	-	4,20	7,59	4,13	1,88	3,58
	liść	3,45	-	-	47,98	40,04	1,06	4,49
	kwiat	9,14	-	-	37,45	-	-	53,79
Tworóg	korzeń	4,97	1,13	1,95	19,11	18,17	19,91	9,55
	łodyga	19,9	3,37	3,15	11,93	46,86	22,30	42,19
	liść	4,63	0,34	1,38	8,51	10,61	6,37	10,79
	kwiat	13,29	1,89	2,06	18,49	3,45	23,54	35,06
Zbrosławice	korzeń	2,77	-	-	17,29	17,88	1,10	1,81
	łodyga	8,14	-	-	4,57	70,32	2,07	4,65
	liść	5,56	-	-	13,63	23,59	3,54	6,85
	kwiat	6,83	-	-	22,58	8,50	34,4	7,82
Rybna	korzeń	5,04	-	0,70	0,44	1,05	0,73	1,61
	łodyga	6,25	-	0,95	0,44	1,40	0,98	3,23
	liść	5,40	-	0,70	0,73	1,05	0,73	6,33
	kwiat	5,24	-	-	0,30	3,70	2,34	3,42

Tab. 80 Stężenia Cu w formach występowania w ujęciu obszarowym [µg/g]

Miejscowość	Gleba					Opad całkowity			Śnieg	Rośliny ogółem	Bylica piołun			
	Ogółem	Forma wymienna	Forma adsorbowalna	Forma połączenia org.	Forma węglany	Ogółem	Forma rozp.	Forma nierozp.			Kwiat	Liść	Łodyga	Korzeń
Tworóg	193,5	119,4	9,9	34,1	9,4	610,1	501,1	69,4	235,2	31,3	43,5	30,8	23,1	29,3
Boruszowice	21,1	12,3	3,9	1,3	0,4	210,4	1433,2	475,2	219,5	15,8	22,1	22,3	14,1	28,9
Zbrosławice	23,5	11,6	3,8	2,9	2,3	1200,3	507,8	58,9	144,9	20,4	14,0	22,2	9,2	14,6
Strzybnica	936,2	30,2	28,6	292,1	390,1	1660,1	798,8	756,2	297,1	21,2	58,3	30,8	2,9	13,4
Rybna	25,1	13,1	4,1	2,1	1,4	890,3	274,3	506,2	217,6	15,1	14,5	23,0	2,2	10,0
Miasteczko Śl	140,1	32,5	15,4	33,1	49,5	2553,3	762,3	1572,7	159,6	21,3	23,5	22,0	12,3	15,1
Żyglin	140,3	40,5	18,2	24,1	38,1	3001,1	462,8	2287,9	213,3	20,3	19,4	10,6	7,7	9,8
Brynica	99,2	28,6	14,9	18,2	18,4	3110,3	1242,1	2703,4	183,7	15,3	19,6	20,1	6,6	7,0
Bibiela	53,2	11,1	13,3	11,1	12,7	2169,2	919,4	1132,6	211,9	17,6	18,4	30,1	13,1	22,1

Tab. 81 Wartości własne macierzy korelacji

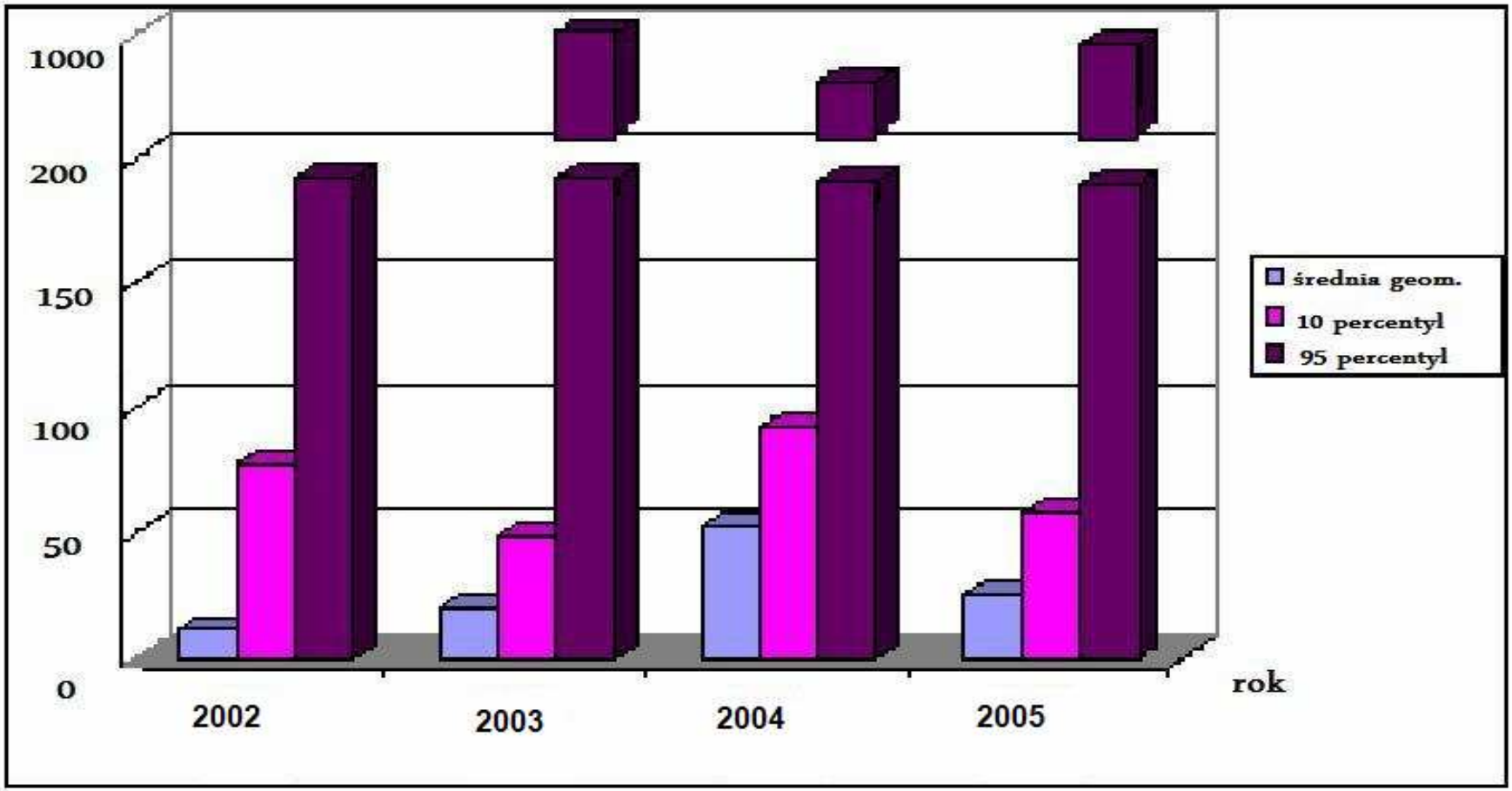
Nr wartości	Wartości własne (korelacje) , pokrewne statystyki (pca1) Tylko zmienne aktywne			
	Wartość wł	% ogółu Warianc.	Skumul. Wartość wł	Skumul. %
1	5,54	39,57	5,54	39,6
2	4,22	30,12	9,76	69,7
3	1,82	12,97	11,57	82,7
4	1,39	9,91	12,96	92,6
5	0,52	3,68	13,48	96,3
6	0,32	2,27	13,79	98,5
7	0,20	1,42	13,99	100,0
8	0,01	0,05	14,00	100,0

Tab. 82 Współrzędne czynnikowe zmiennych (ładunki)

Zmienna	Współrzędne czynnikowe zmiennych, na podst. korelacji (pca1)			
	Czynn. 1	Czynn. 2	Czynn. 3	Czynn. 4
gleba	**-0,96**	-0,26	-0,06	-0,03
forma wymienna	-0,36	0,57	**0,68**	-0,09
forma adsorbowalna	**-0,74**	-0,54	0,33	0,15
forma połączenia org.	**-0,94**	-0,29	-0,13	-0,02
forma węglany	**-0,91**	-0,36	-0,16	-0,02
opad całkowity	0,10	**-0,76**	0,57	0,15
opad całkowity R	0,04	-0,09	-0,23	**0,94**
opad całkowity N	0,21	**-0,75**	0,50	0,35
śnieg	**-0,82**	0,01	-0,19	0,06
rośliny	-0,47	**0,66**	0,52	-0,19
bylica piołun kwiat	**-0,97**	0,15	0,10	0,07
bylica piołun liść	-0,58	0,50	-0,27	0,11
bylica piołun łodyga	0,06	**0,84**	0,41	0,34
bylica piołun korzeń	-0,11	**0,87**	-0,11	0,39

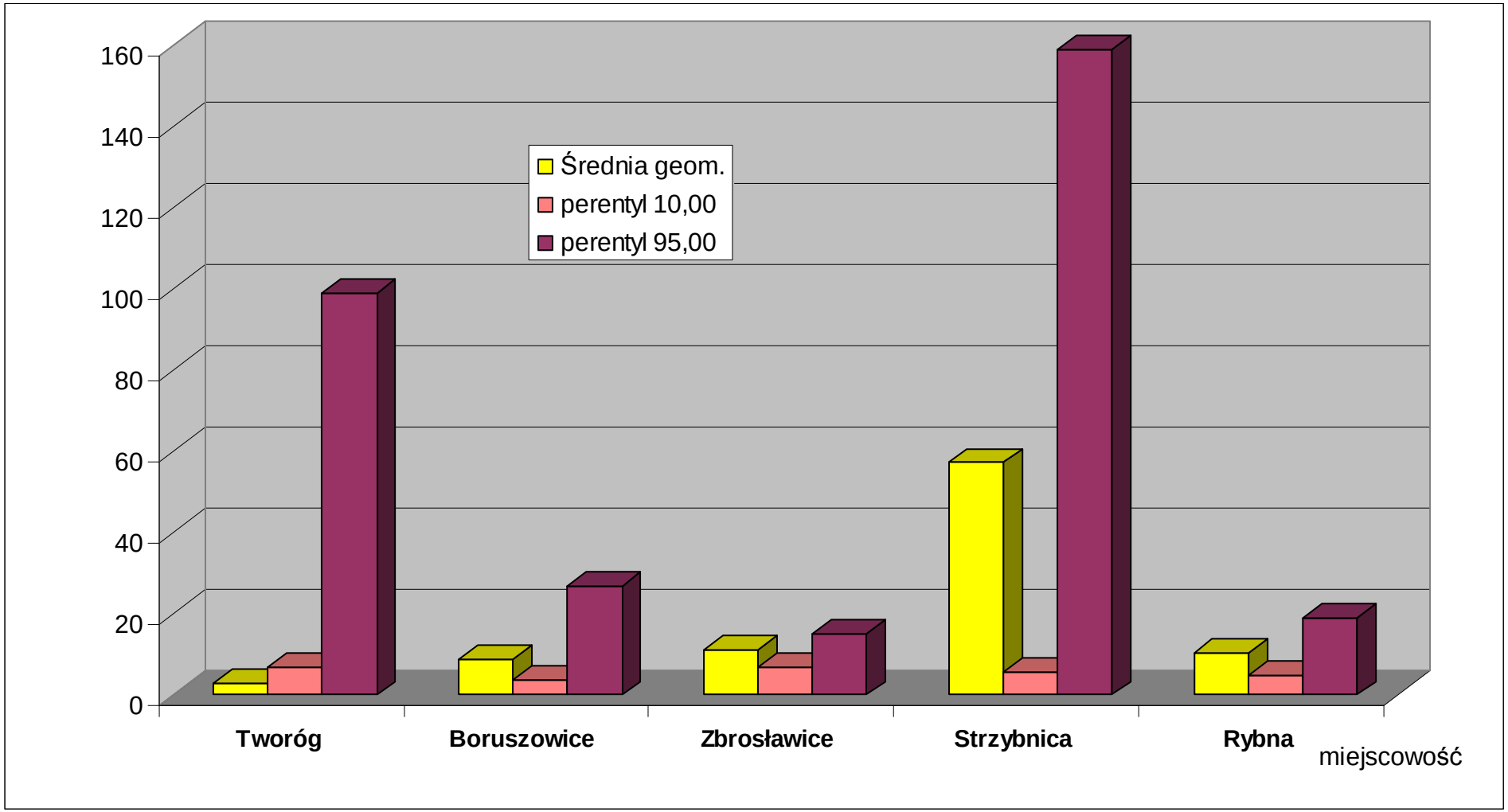
Tab. 83 Współrzędne czynnikowe obiektów (ładunki)

Przyp	Współrzędne czynnikowe przypadków, na podst. korelacji (pca1)			
	Czynn. 1	Czynn. 2	Czynn. 3	Czynn. 4
Tworóg	**-1,70**	**4,25**	**1,71**	-0,29
Boruszowice	1,10	1,57	**-1,81**	**1,75**
Zbrosławice	**1,74**	0,67	-0,71	-1,27
Strzybnica	**-5,70**	-1,65	-0,92	-0,11
Rybna	1,34	-0,34	-1,47	**-1,88**
Miasteczko Śl.	0,58	-0,45	1,09	0,19
Żyglin	0,83	**-2,05**	**1,68**	-0,57
Brynica	1,23	**-2,32**	0,83	1,22
Bibiela	0,57	0,31	-0,38	0,96



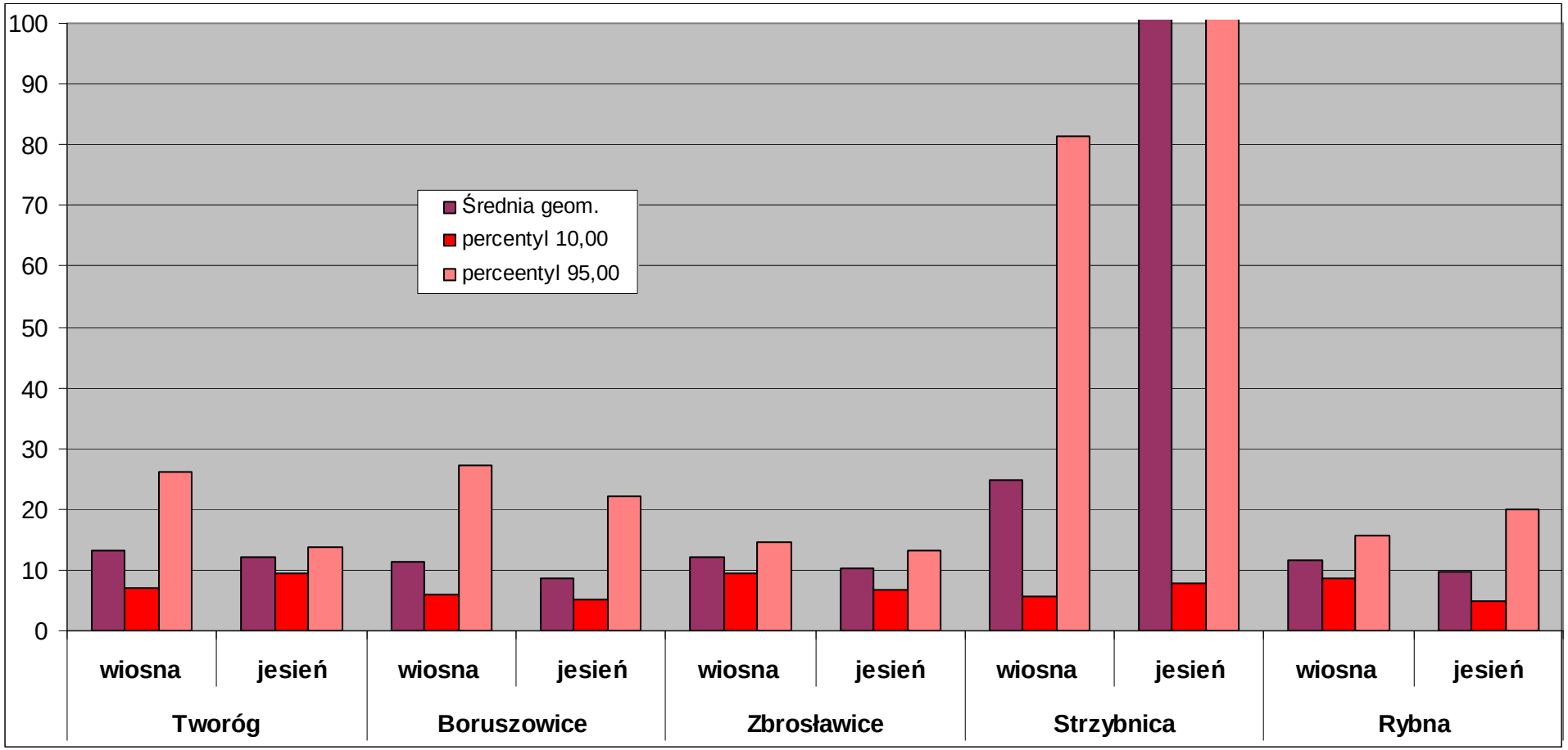
Ryc. 12 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w glebie w latach 2002-2005, po stronie przeciwzawietrznej względem emitora punktowego Huta Miasteczko Śląskie, [µg/g]

[C]

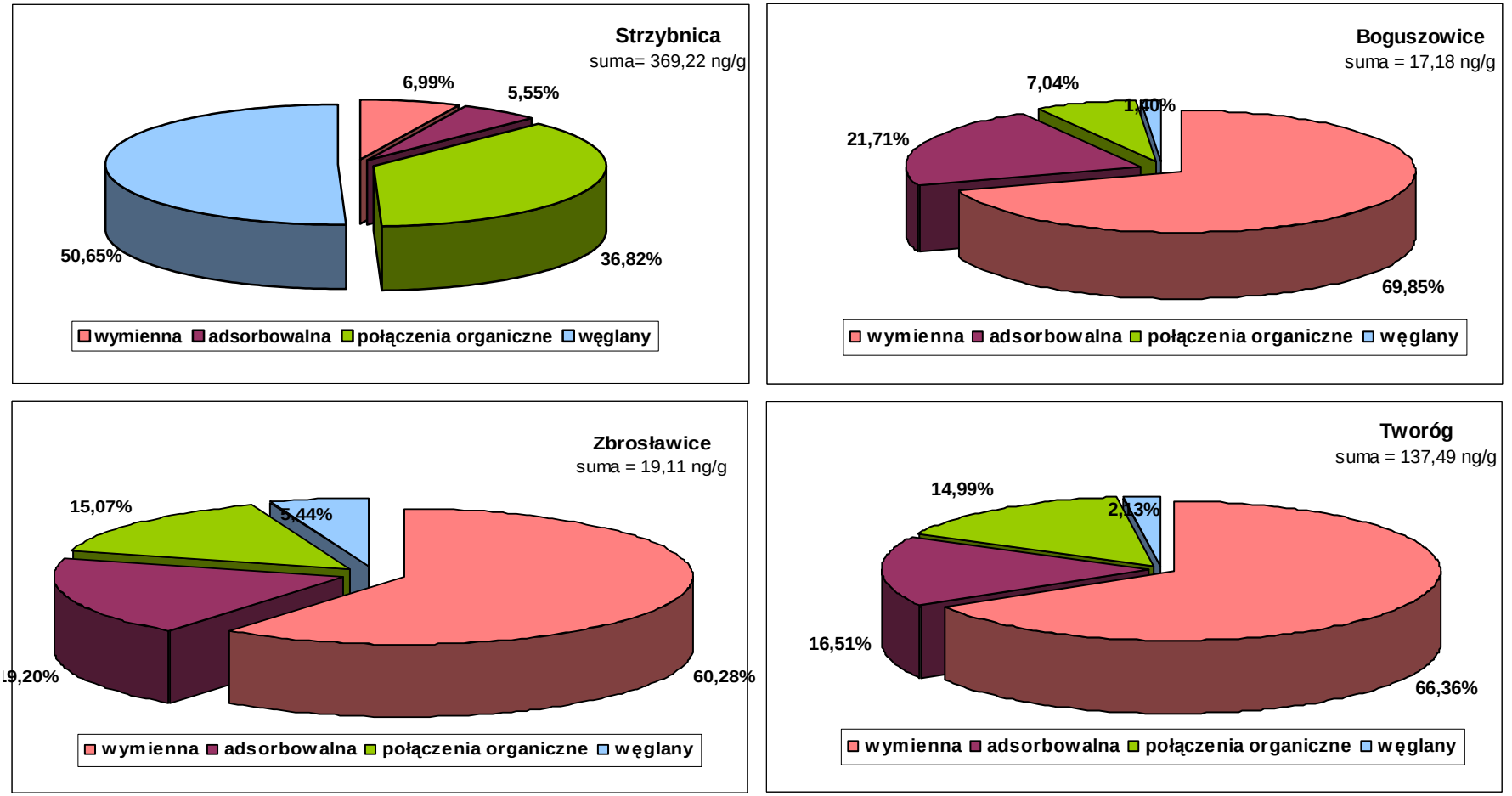


Ryc. 13 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach w latach 2002-2006, [µg/g]

[C]

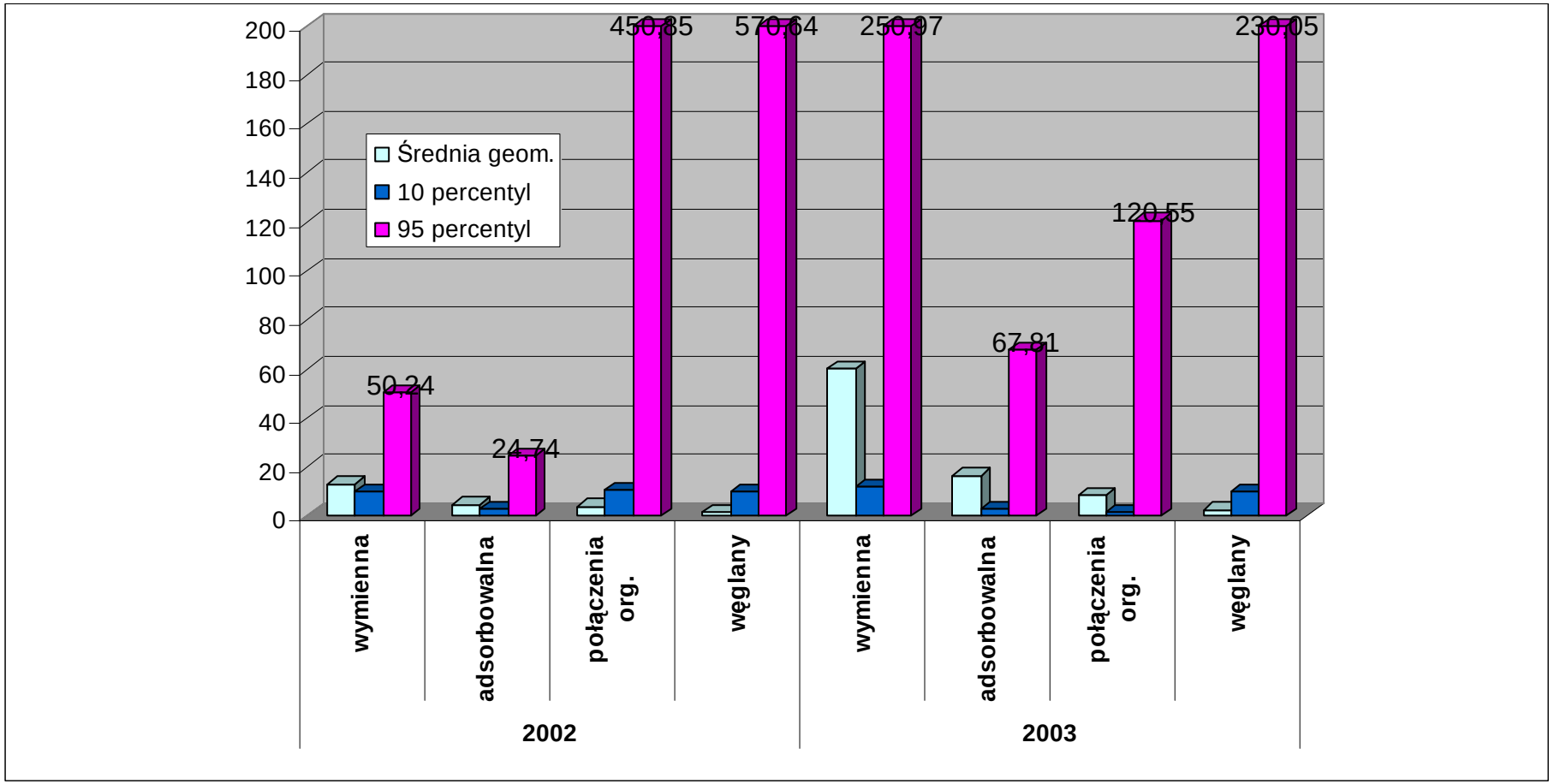


Ryc. 14 Charakterystyka statystyczna zmian zawartości Cu w glebie [c] w poszczególnych miejscowościach w okresie wiosny i jesieni w latach 2002-2006, [µg/g]



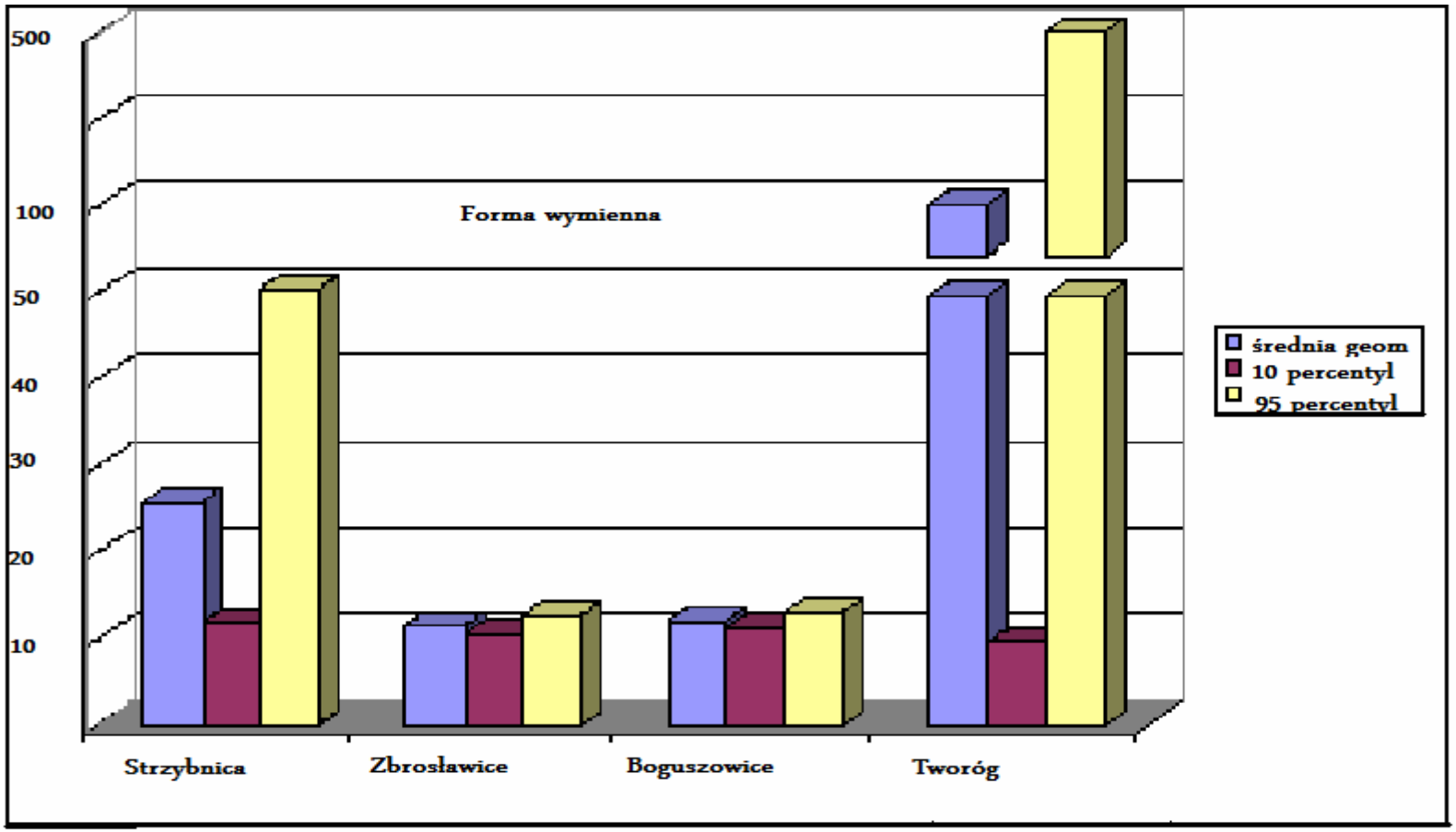
Ryc. 15 Udział procentowy wybranych form Cu w glebie w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]

[C]



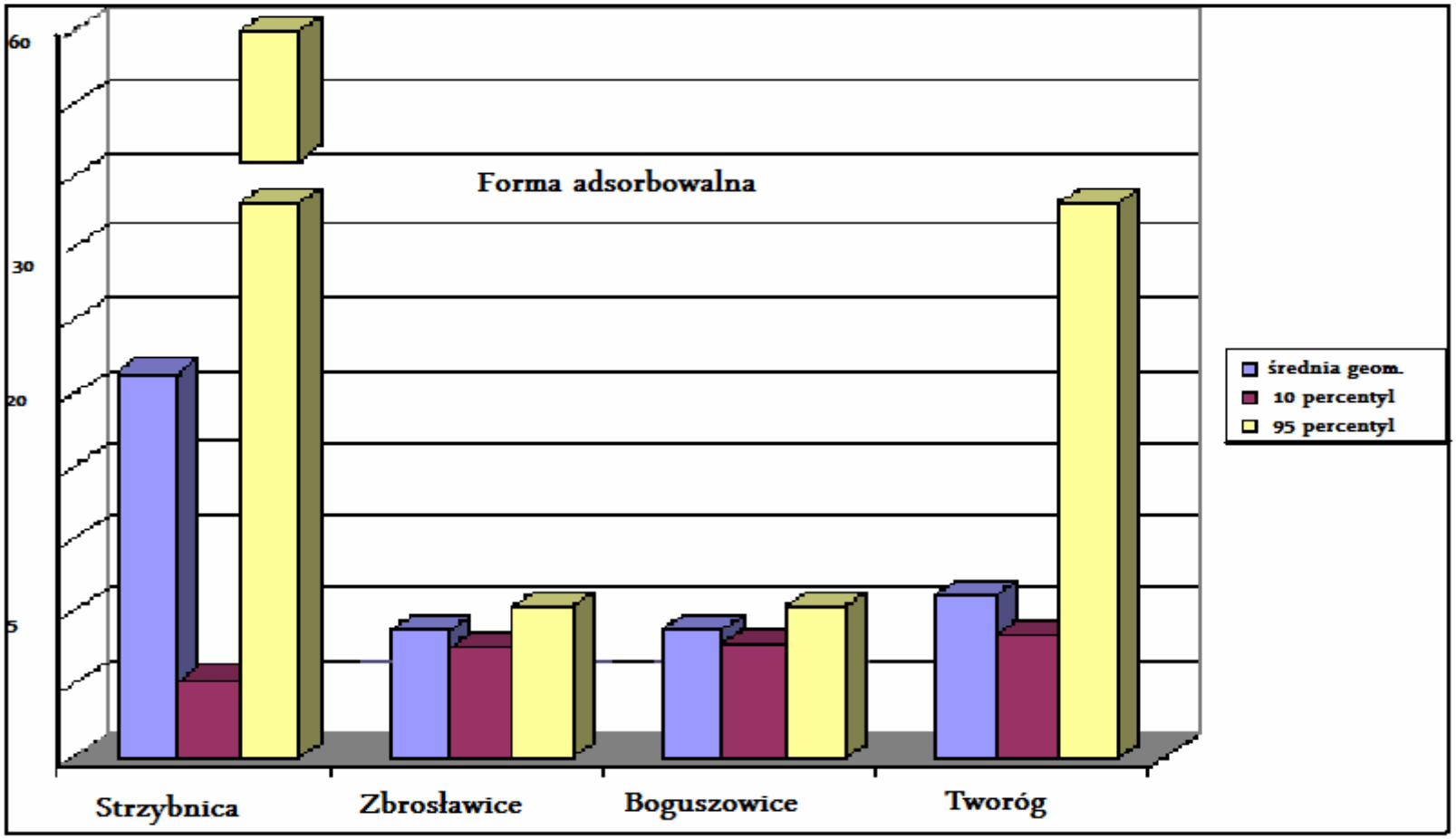
Ryc. 16 Porównanie występowania wybranych chemicznych form Cu w glebie [c] w latach 2002-2003, [µg/g]

[C]



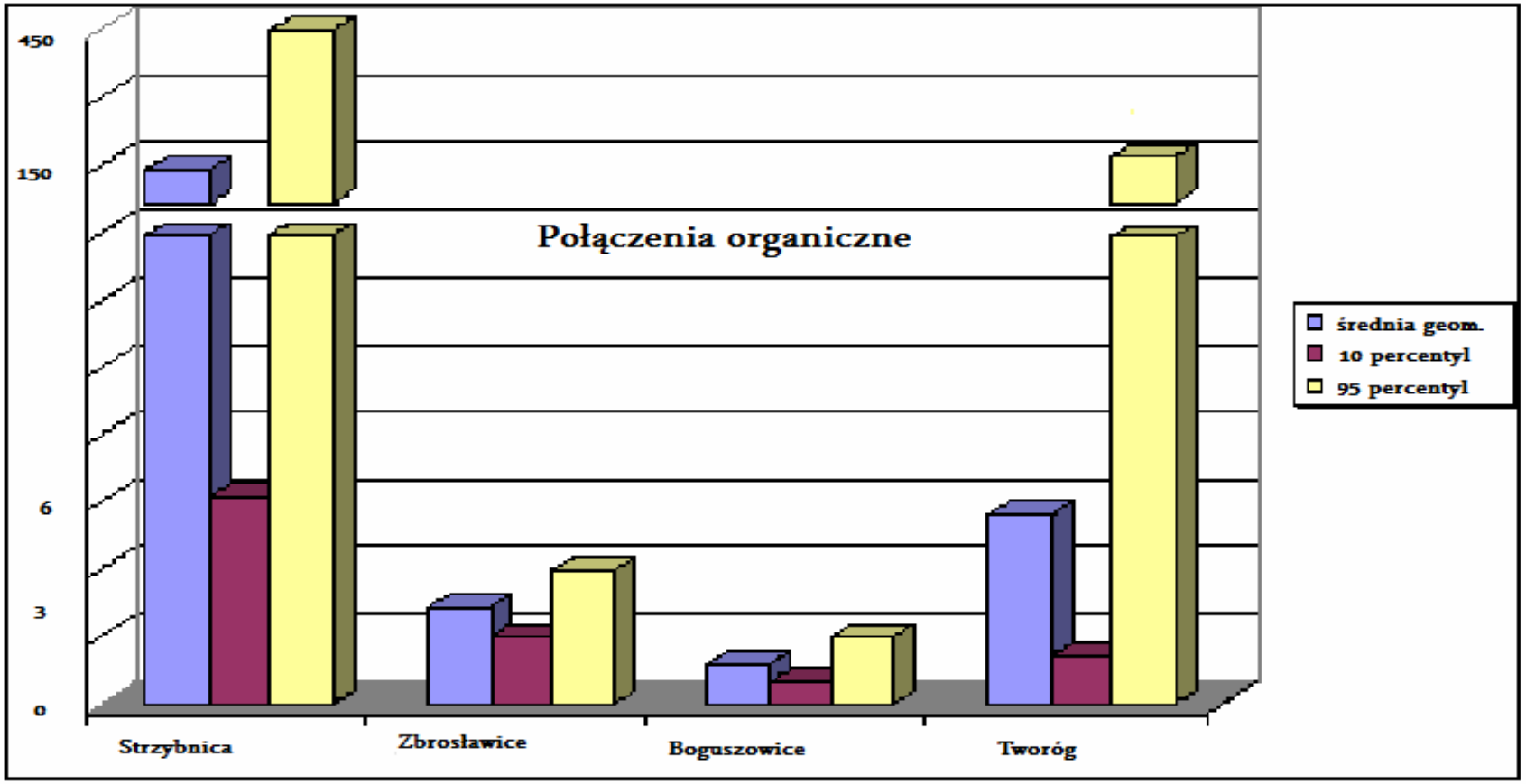
Ryc. 17 Porównanie występowania miedzi w glebie [c] w formie jonowymiennej, w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]

[C]



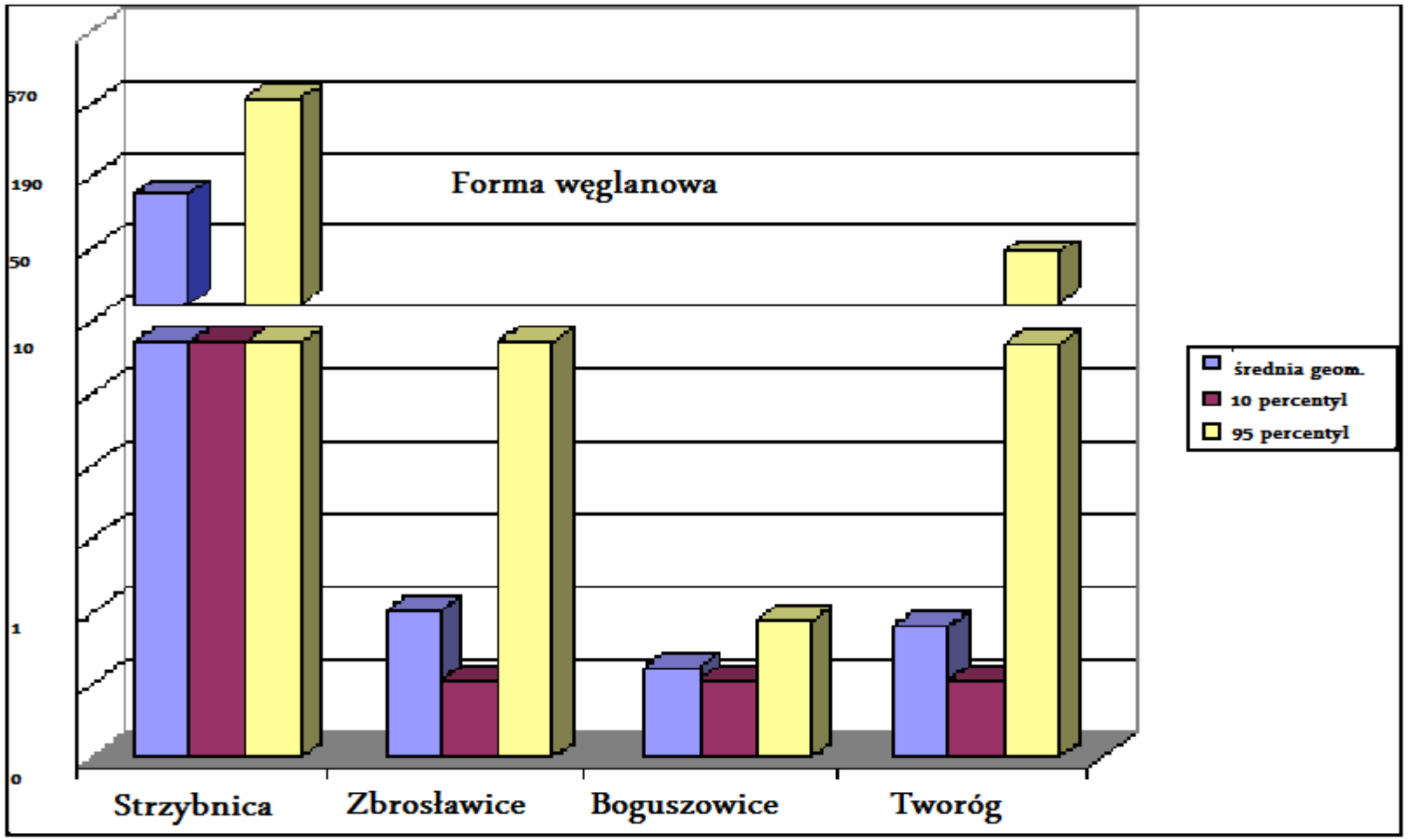
Ryc. 18 Porównanie występowania miedzi w glebie [c] w formie adsorbowanej, w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]

[C]

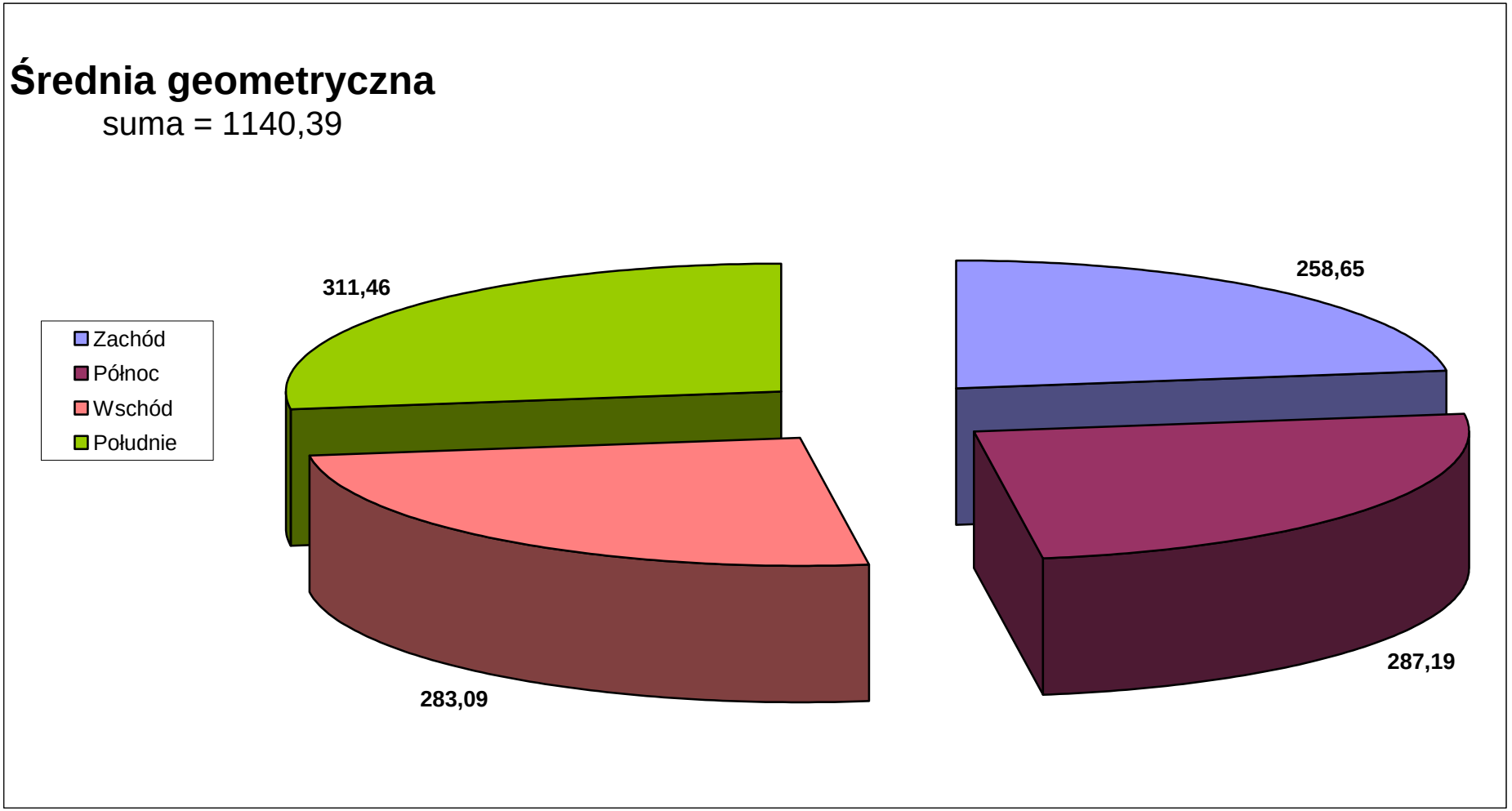


Ryc. 19 Porównanie występowania miedzi w formie połączeń organicznych w glebie, w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]

[C]

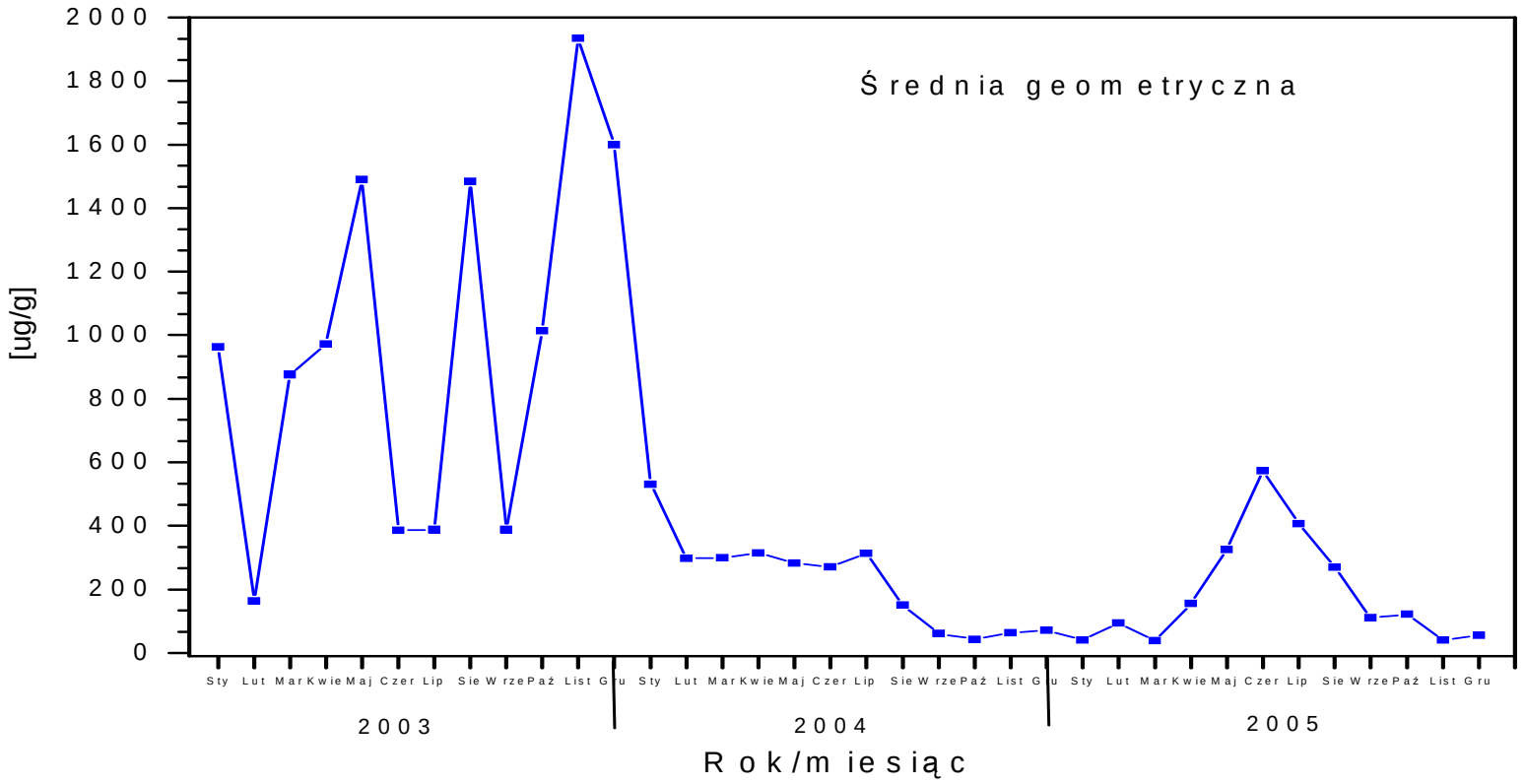


Ryc. 20 Porównanie występowania miedzi w glebie [c] w formie połączeń organicznych, w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]



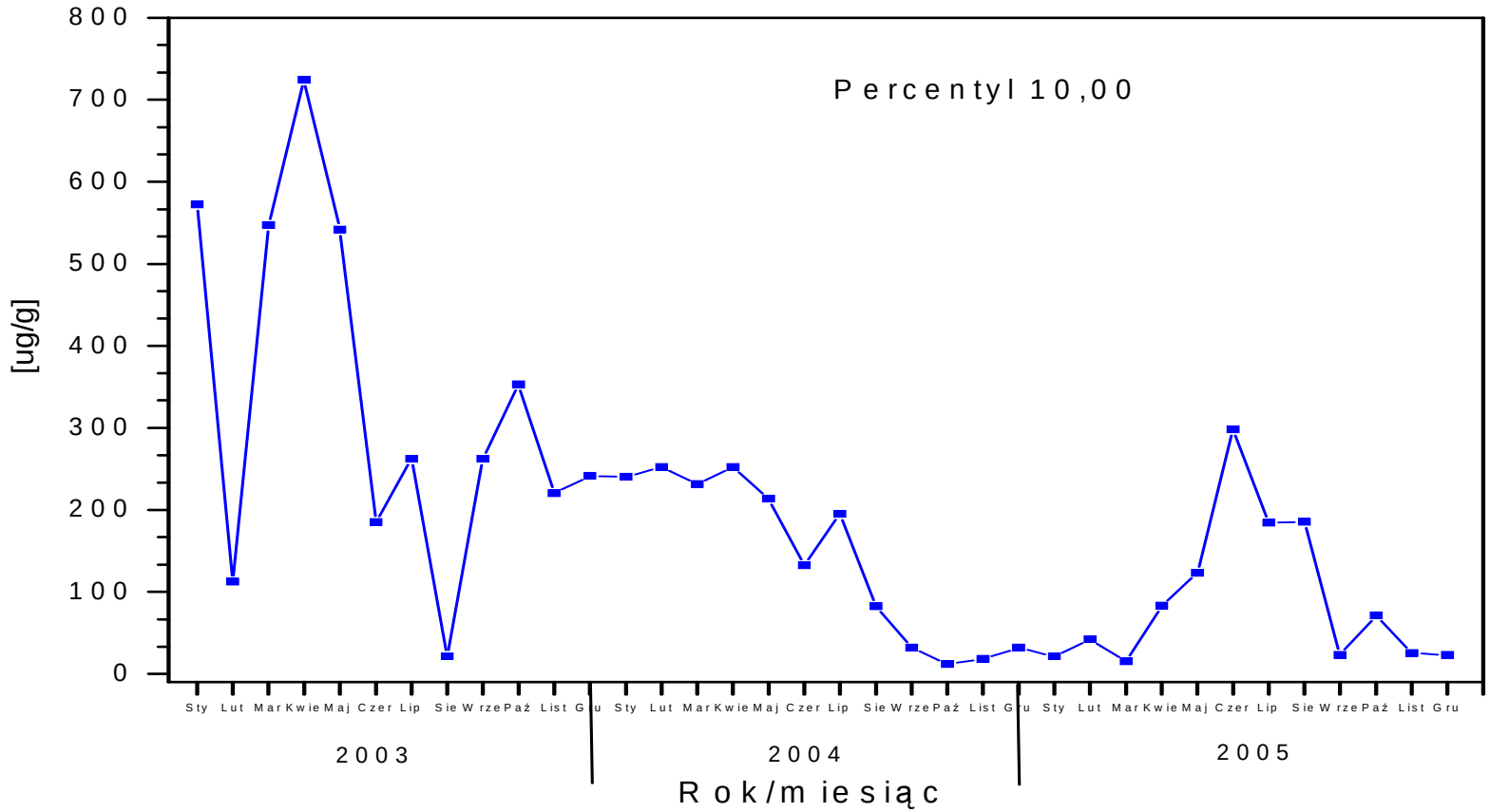
Ryc. 21 Zawartości Cu w imisji w zależności od kierunku geograficznego (pyłomierz stały), [µg/g]

[C]



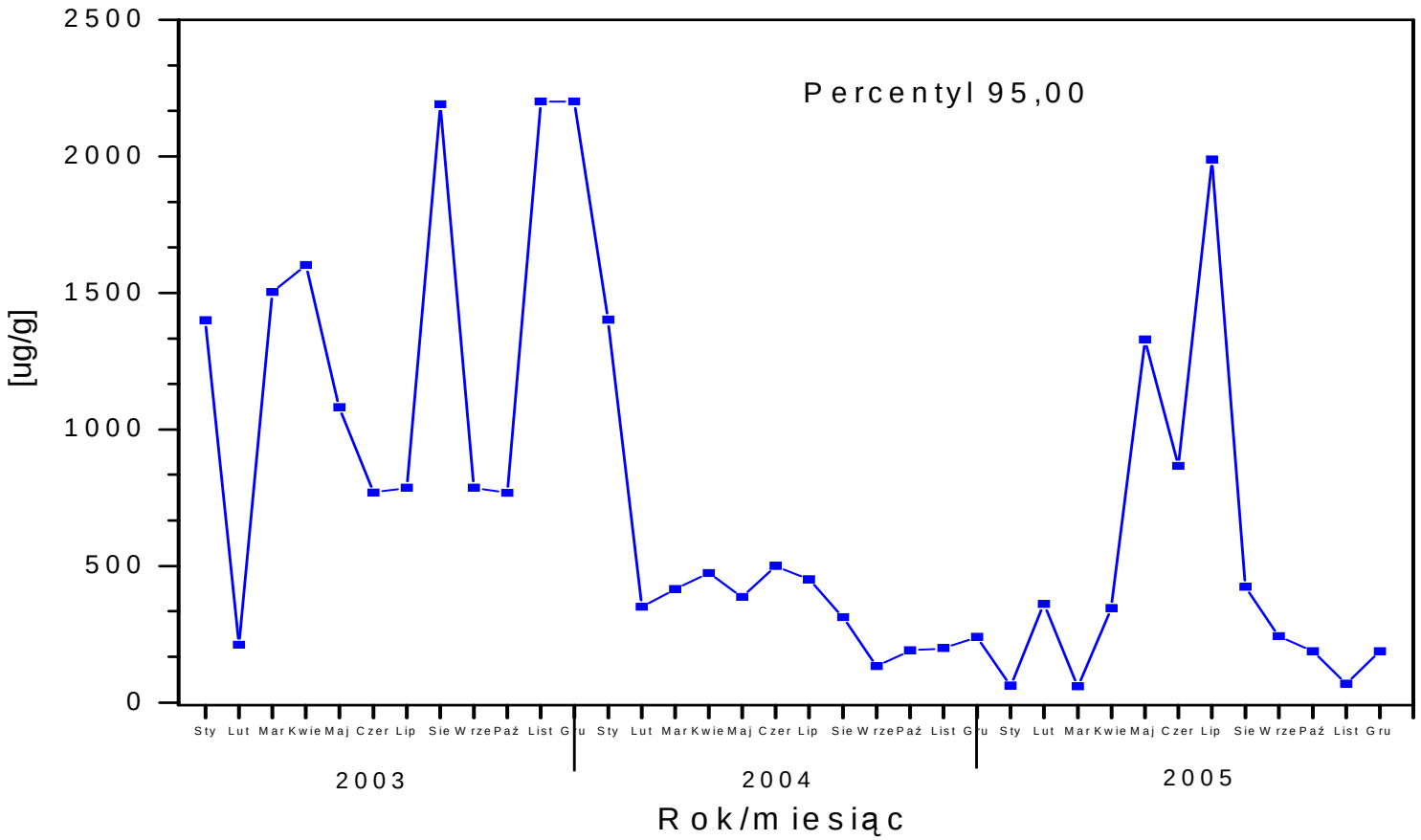
Ryc. 22 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w formie rozpuszczalnej, w imisji miesięcznej [c] w latach 2003-2005 (n=36), [µg/g]

[C]



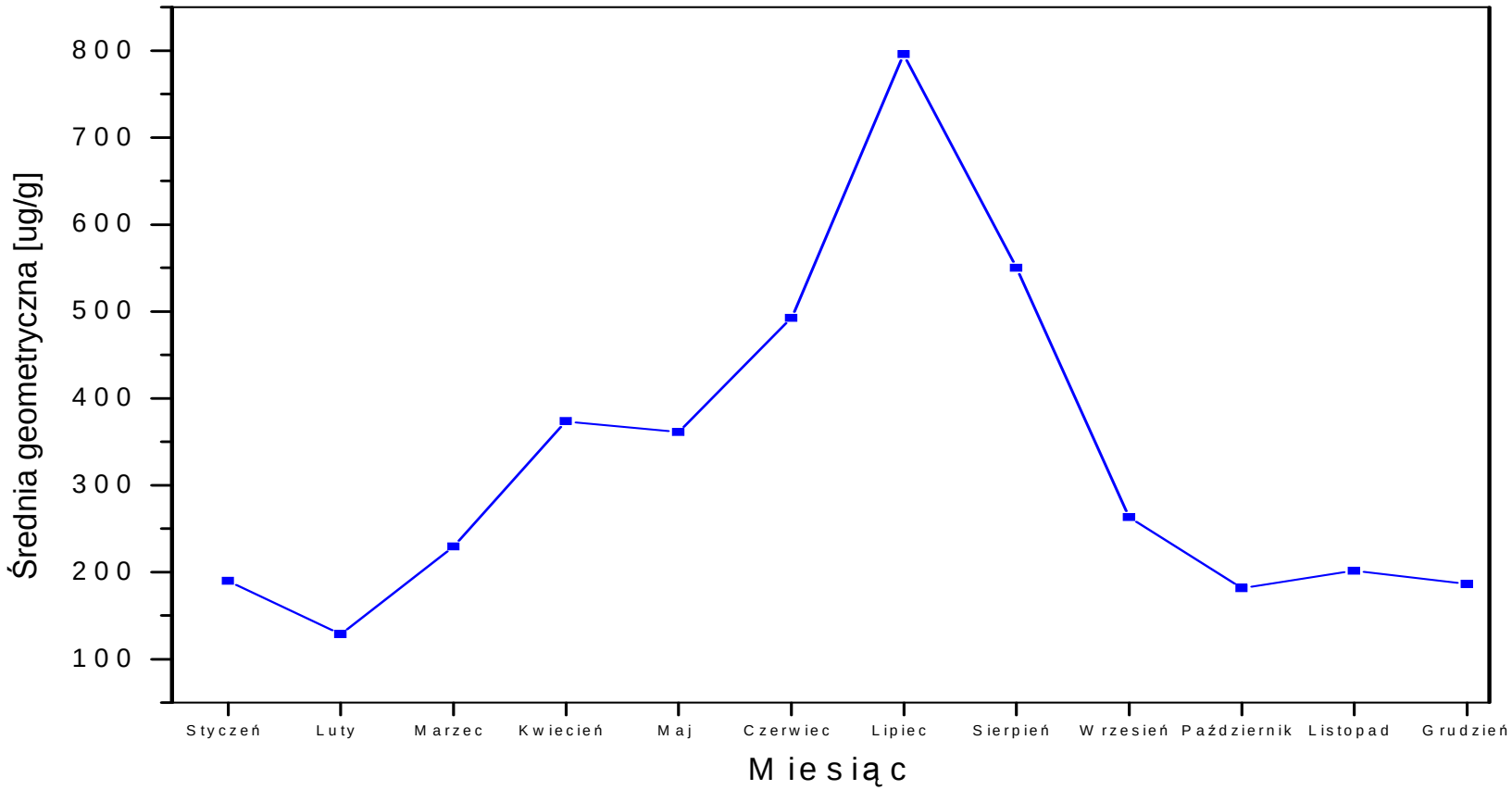
Ryc. 23 Charakterystyka statystyczna Cu w formie rozpuszczalnej, w imisji miesięcznej [c] w latach 2003-2005 (n=36), [µg/g]

[C]



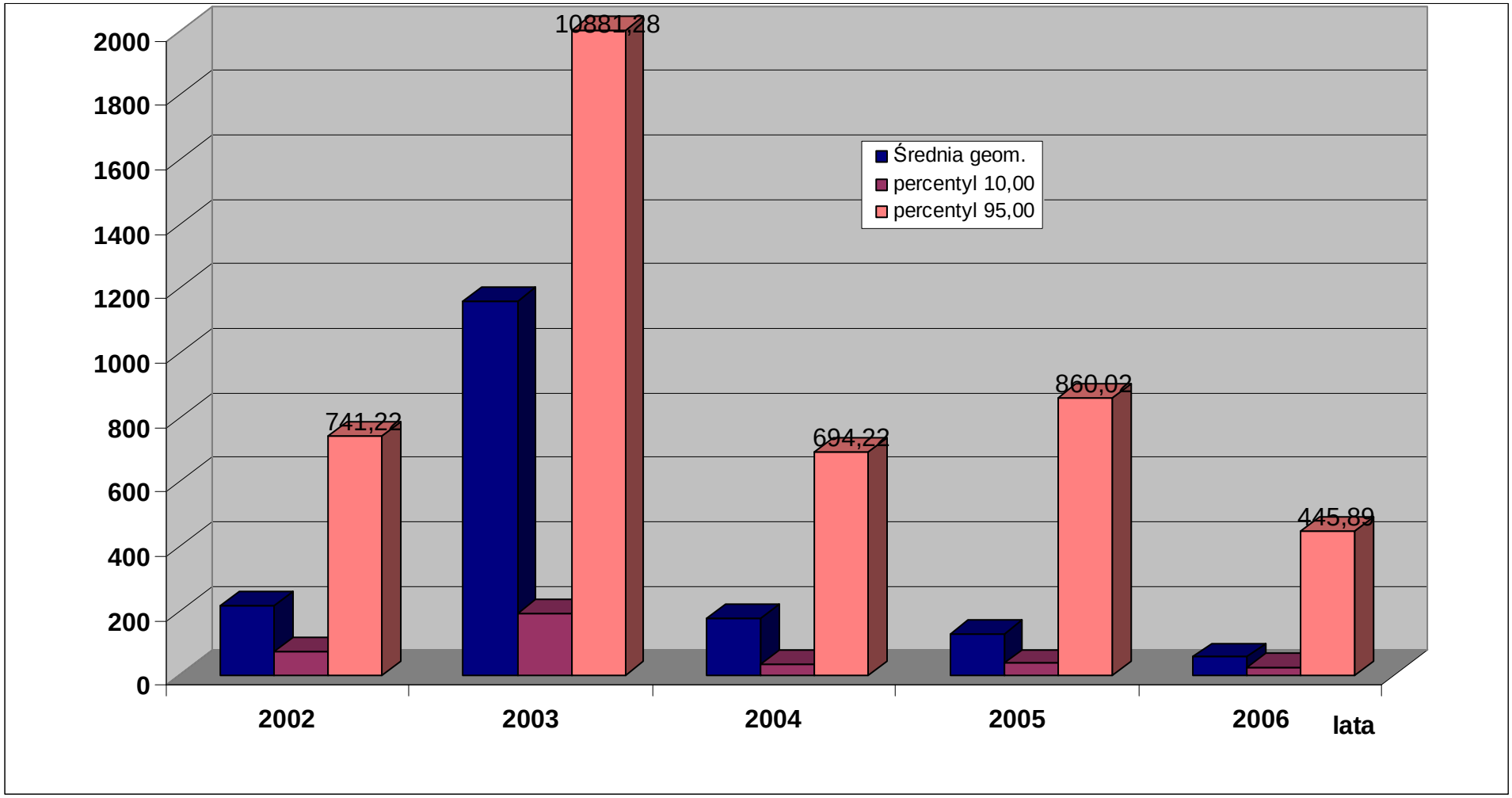
Ryc. 24 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w formie rozpuszczalnej w imisji miesięcznej [c] w latach 2003-2005 (n=36), [µg/g]

[C]



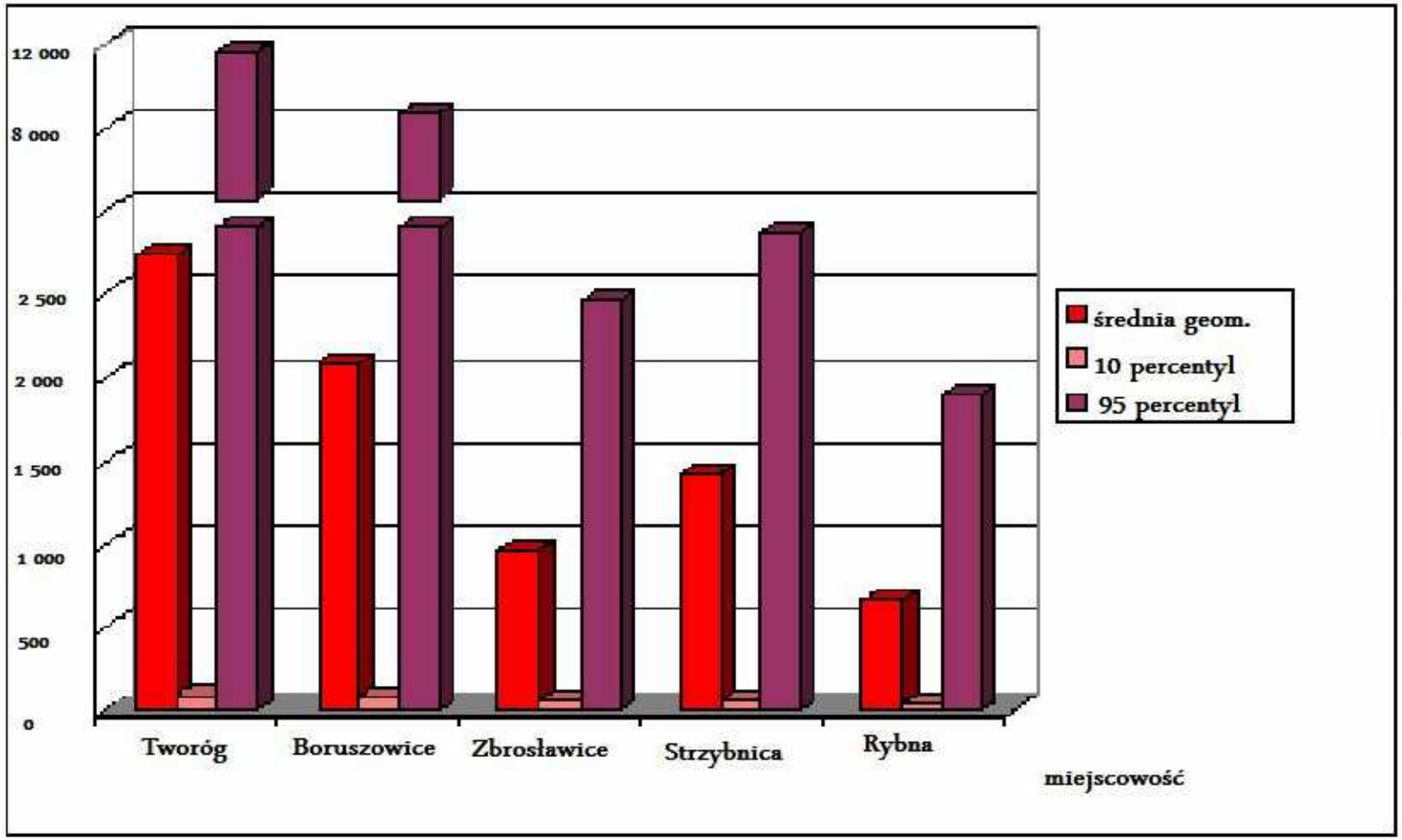
Ryc. 25 Zmiana przeciętnej zawartości Cu w imisji całkowitej [c] w ciągu roku – Rybna [µg/g]

[C]

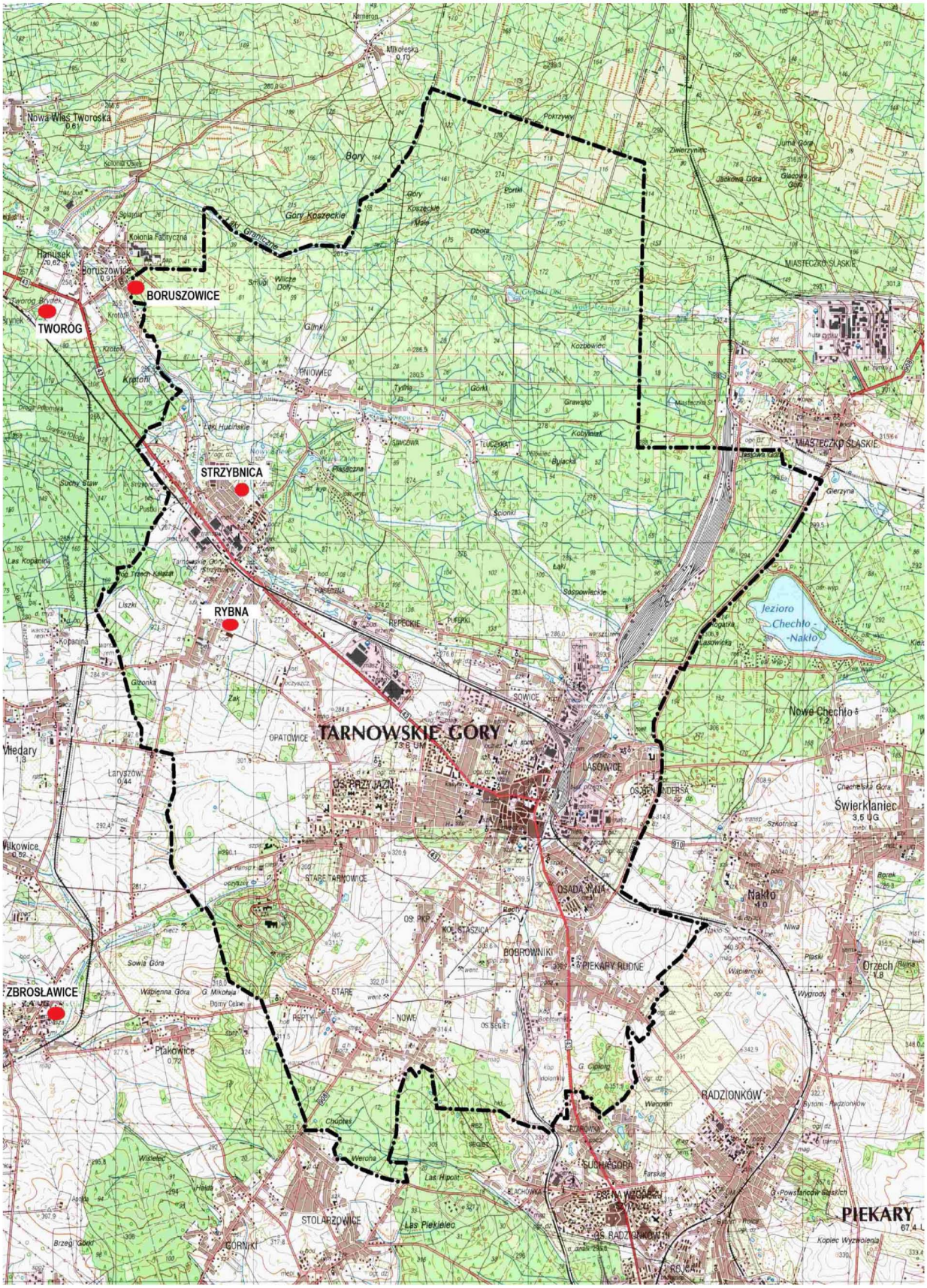


Ryc. 26 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w całkowitej imisji w latach 2002-2006 (opad całkowity), [µg/g]

[C]

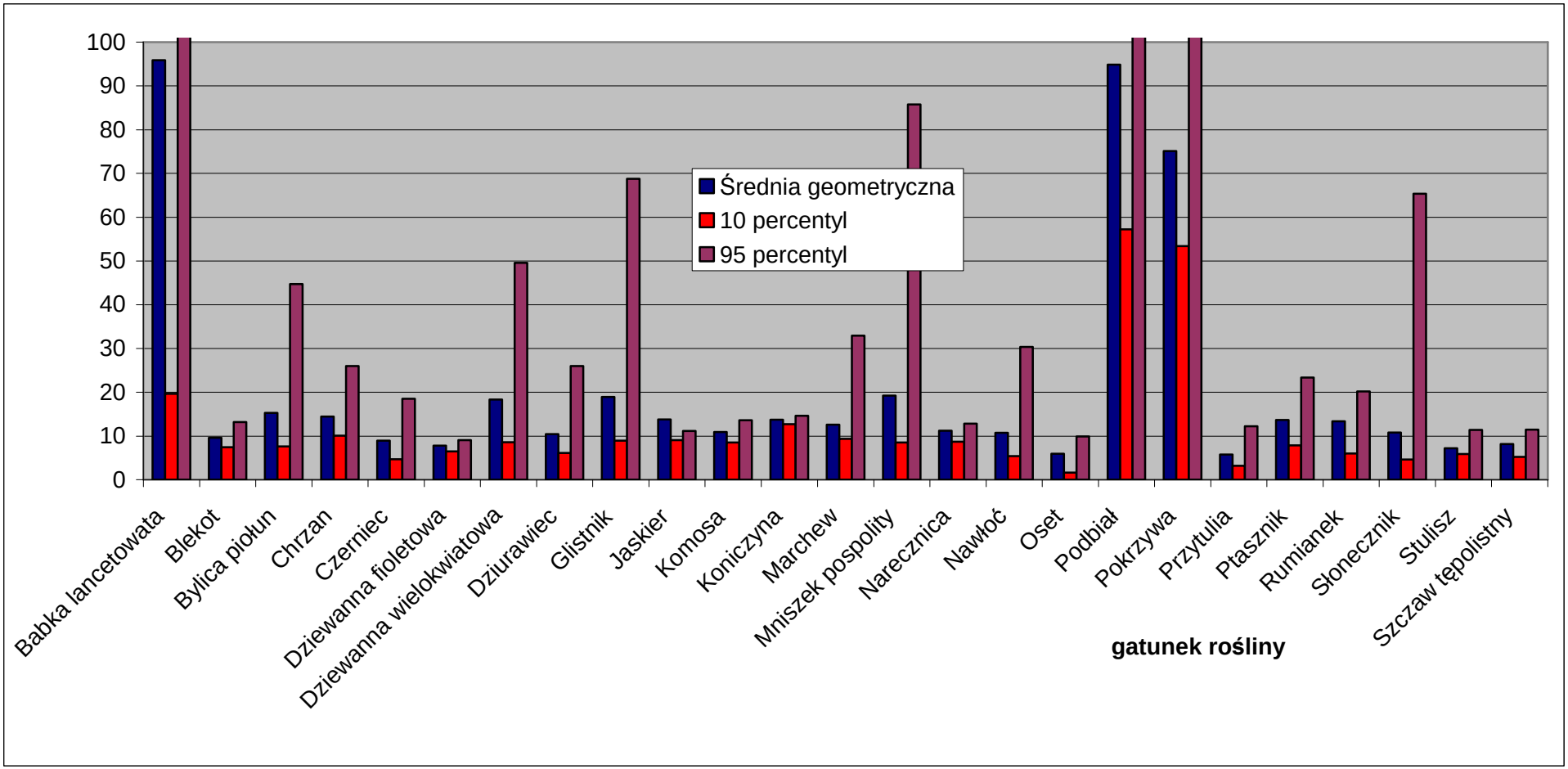


Ryc. 27 Porównanie przeciętnej zawartości Cu w opadzie całkowitym [c] w poszczególnych miejscowościach, [µg/g]



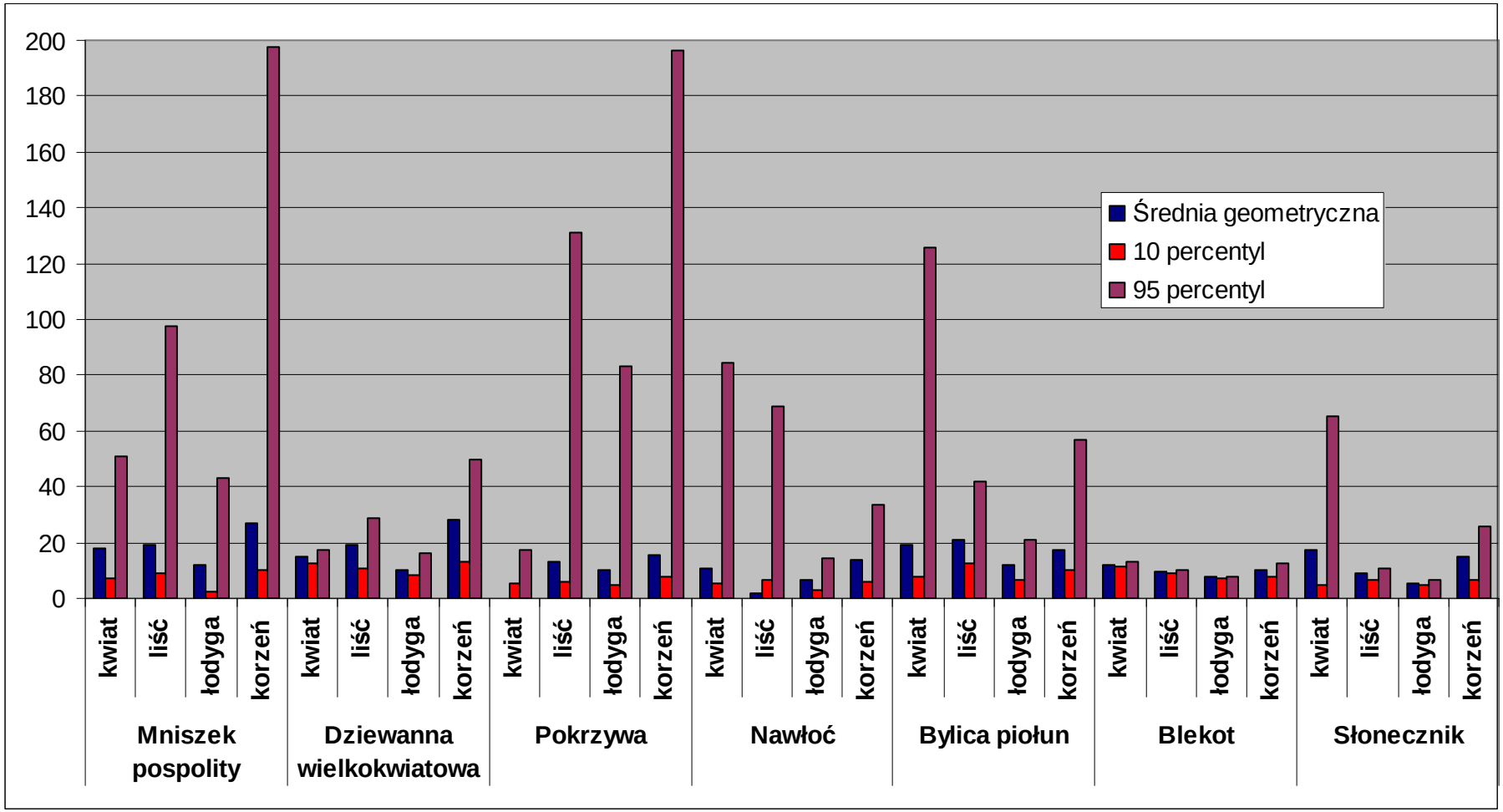
Ryc. 28 Mapa stanowisk

[C]



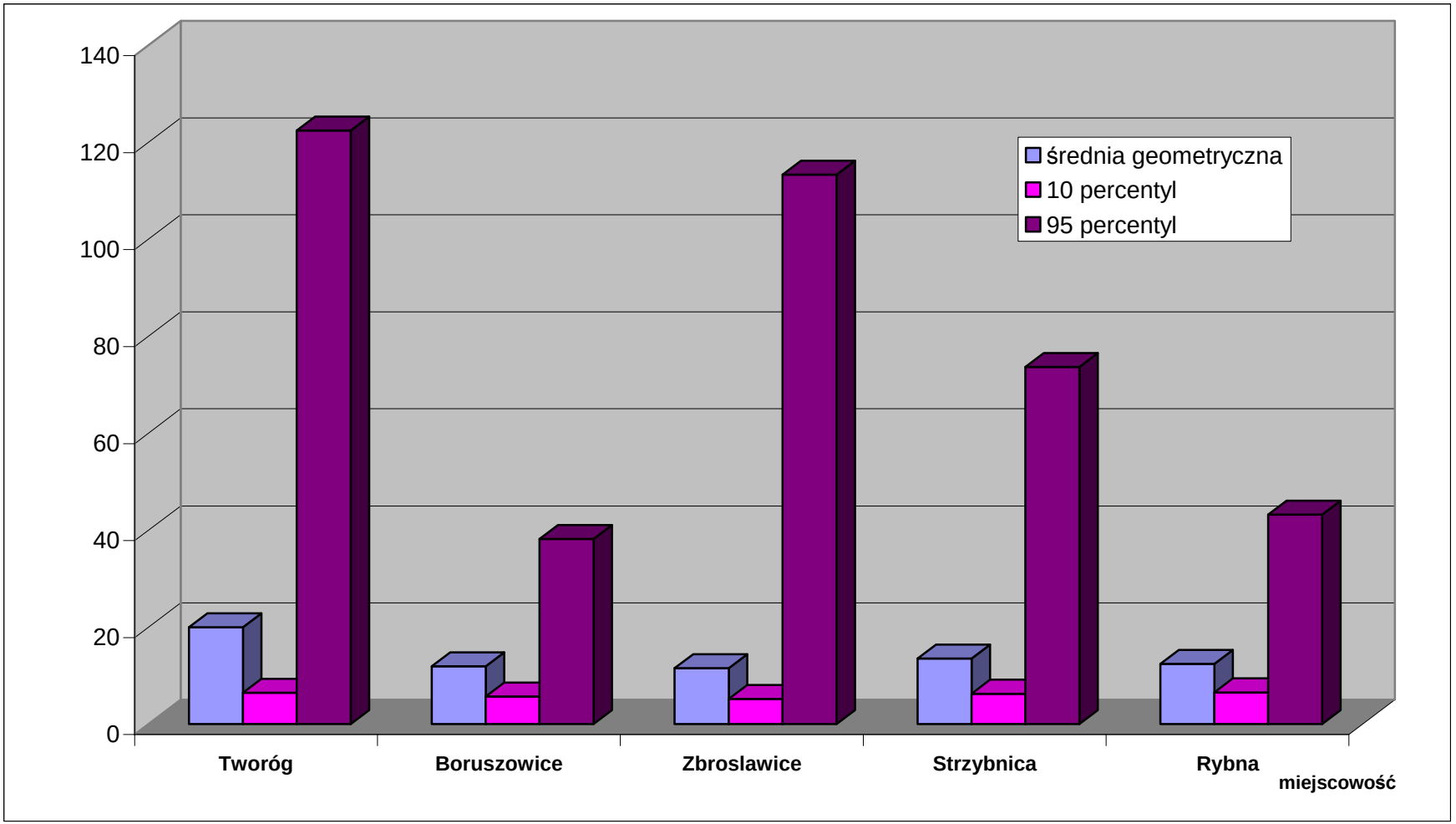
Ryc. 29 Charakterystyka statystyczna występowania Cu w wybranych gatunkach roślin [c] w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

[C]



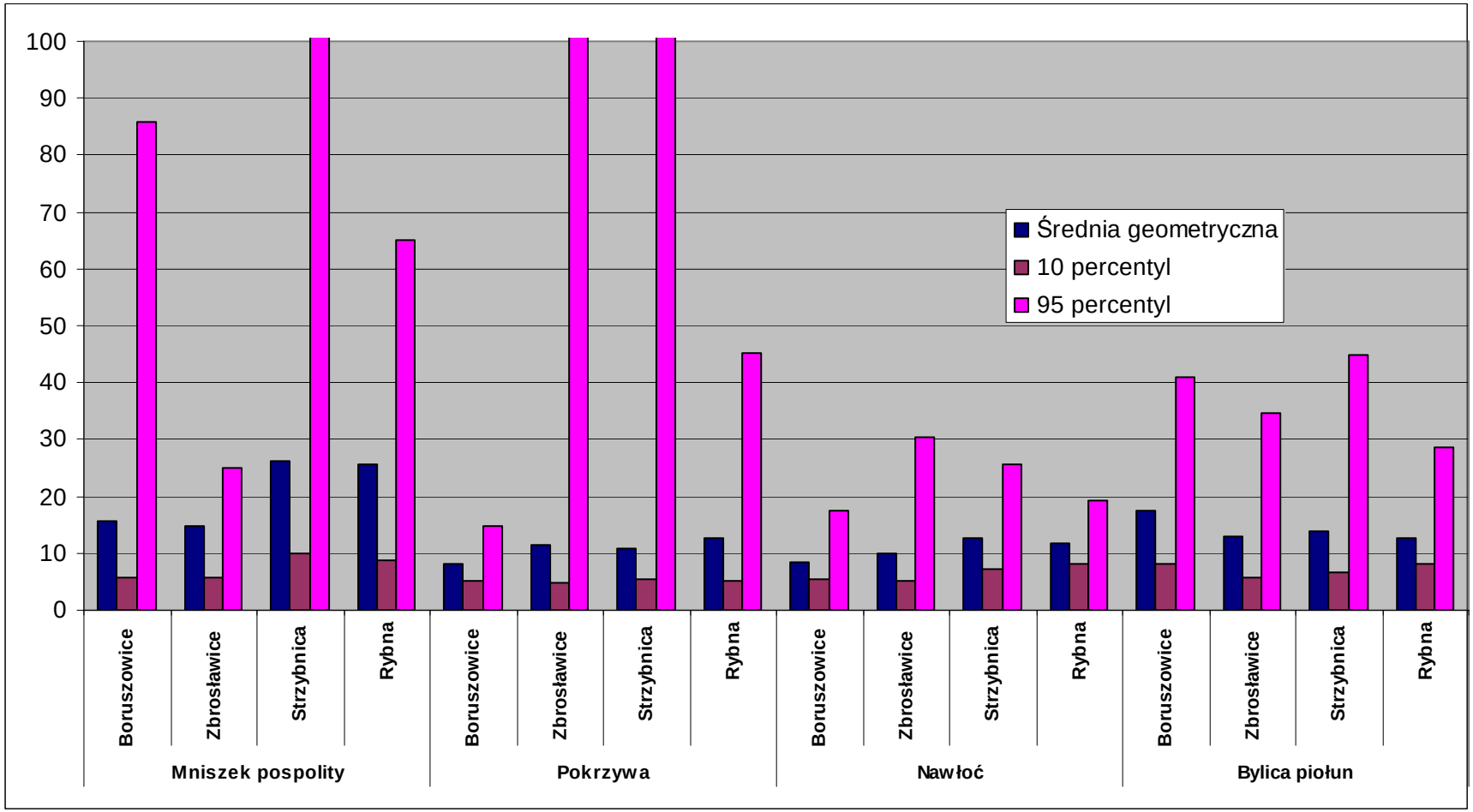
Ryc. 30 Zakres zmian statystycznych występowania Cu w poszczególnych częściach morfologicznych wybranych gatunków roślin [c] w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]

[C]



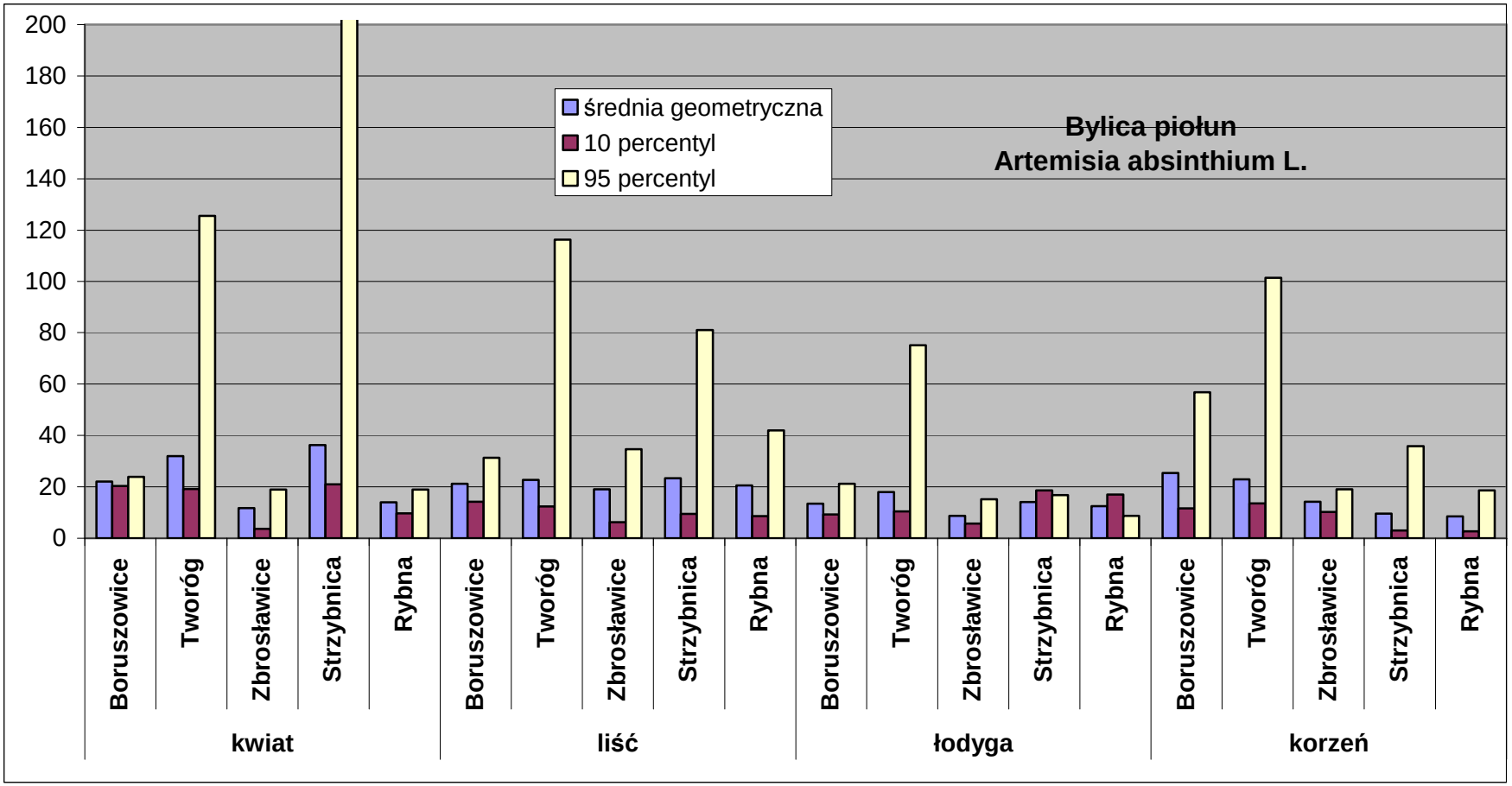
Ryc. 31 Porównanie przeciętnej zawartości Cu w różnych gatunkach roślin [c] w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie, [µg/g]

[C]



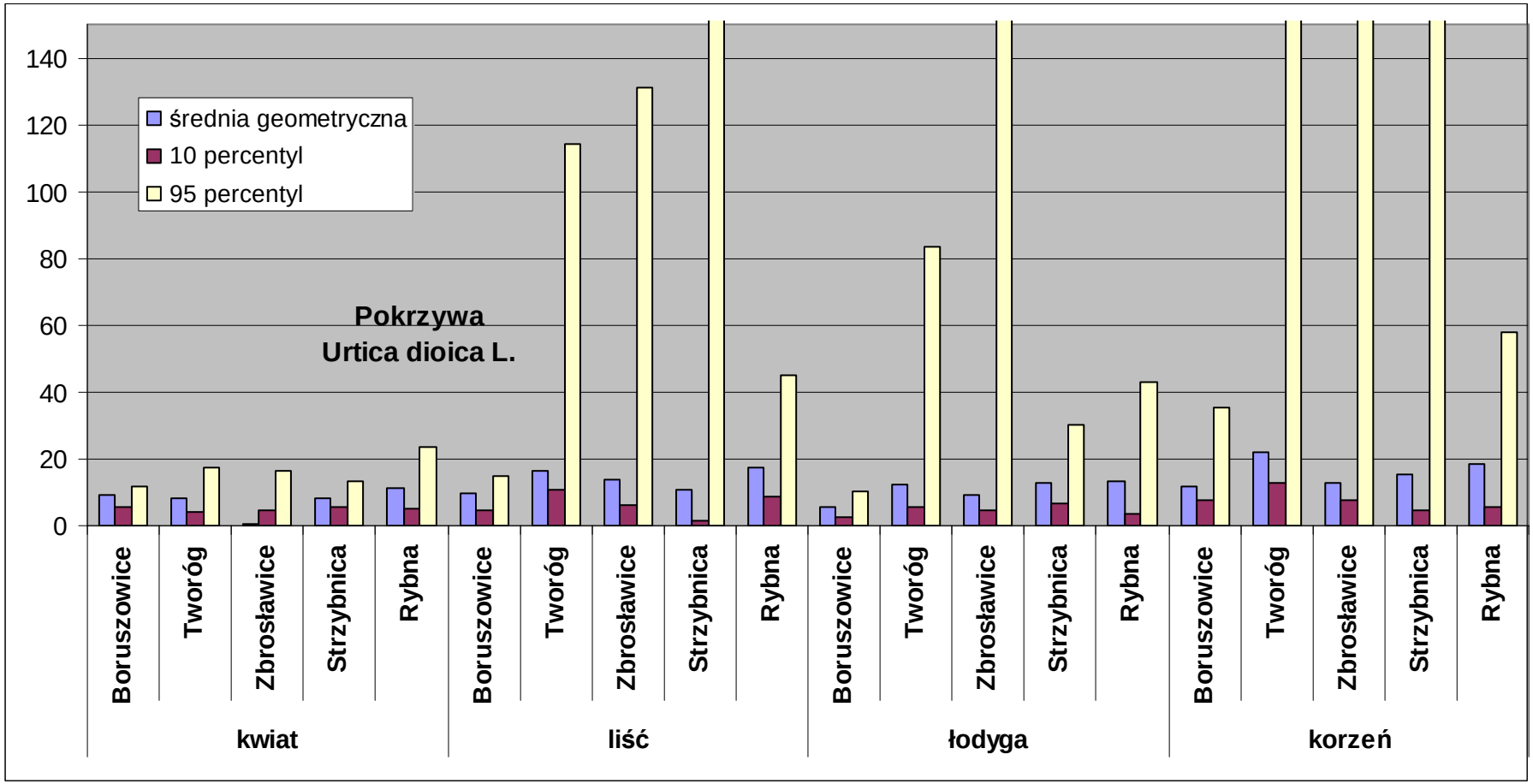
Ryc. 32 Statystyczne zmiany zawartości Cu w poszczególnych gatunkach roślin [c] w wybranych miejscowościach w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie, [µg/g]

[C]



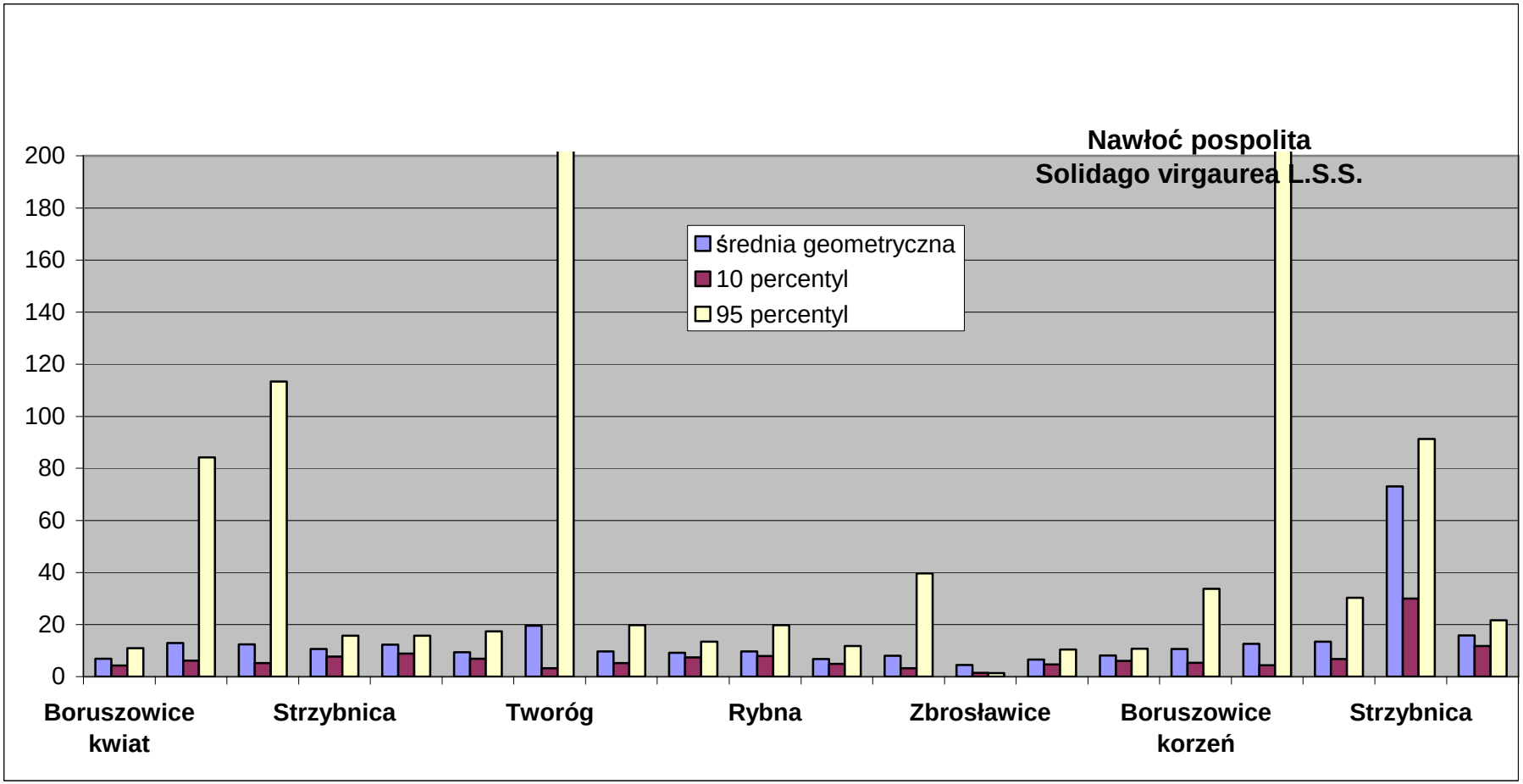
Ryc. 33 Statystyczne zmiany występowania Cu w różnych częściach morfologicznych wybranych roślin [c] w ujęciu obszarowym – Bylica piołun (*Artemisia absinthium L.)* [µg/g]

[C]



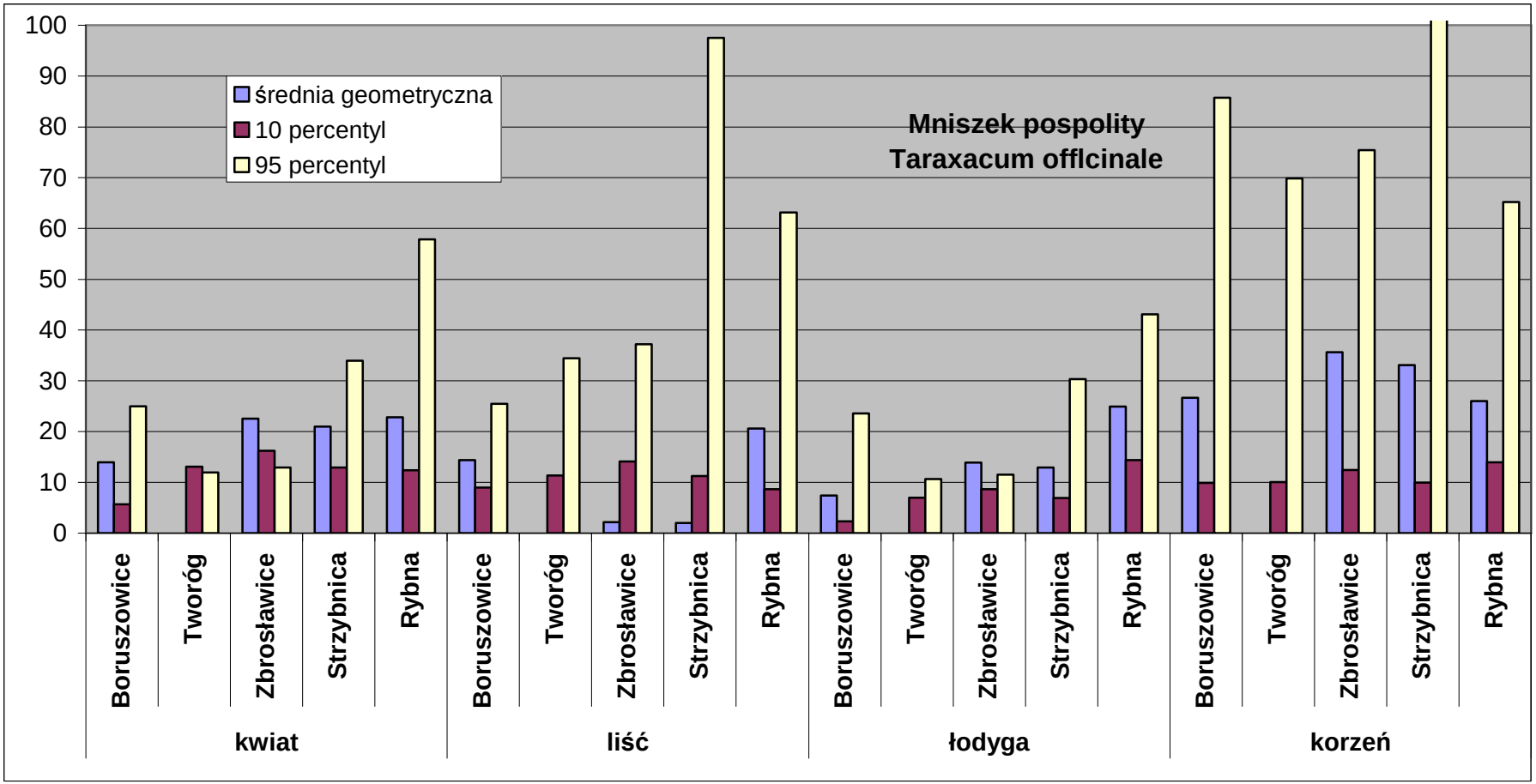
Ryc. 34 Statystyczne zmiany występowania Cu w różnych częściach morfologicznych wybranych roślin [c] w ujęciu obszarowym – Pokrzywa (*Urtica dioica L.*), [µg/g]

[C]



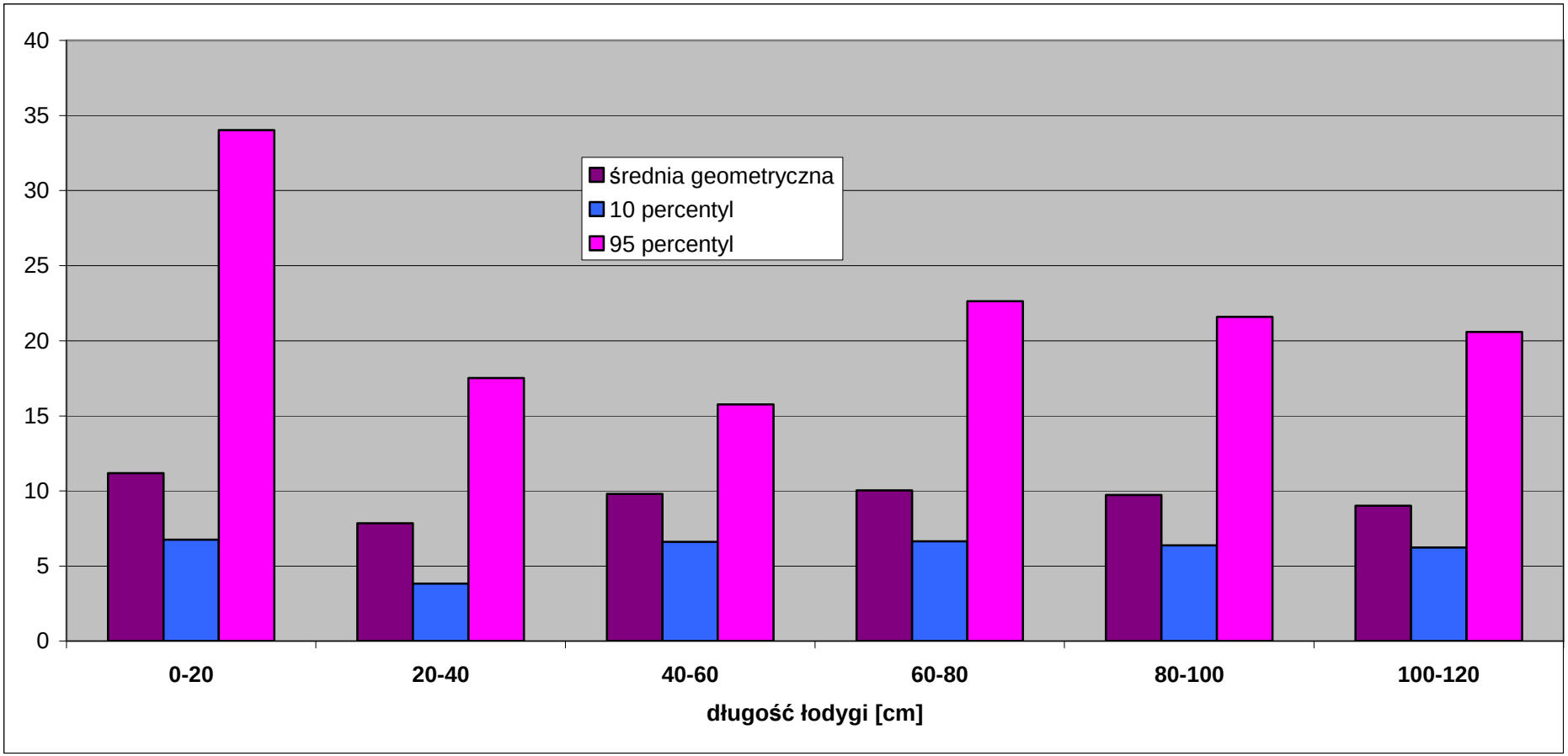
Ryc. 35 Statystyczne zmiany występowania Cu w różnych częściach morfologicznych [c] wybranych roślin w ujęciu obszarowym – Nawłoć pospolita (*Solidago virgaurea L.S.S.*), [µg/g]

[C]

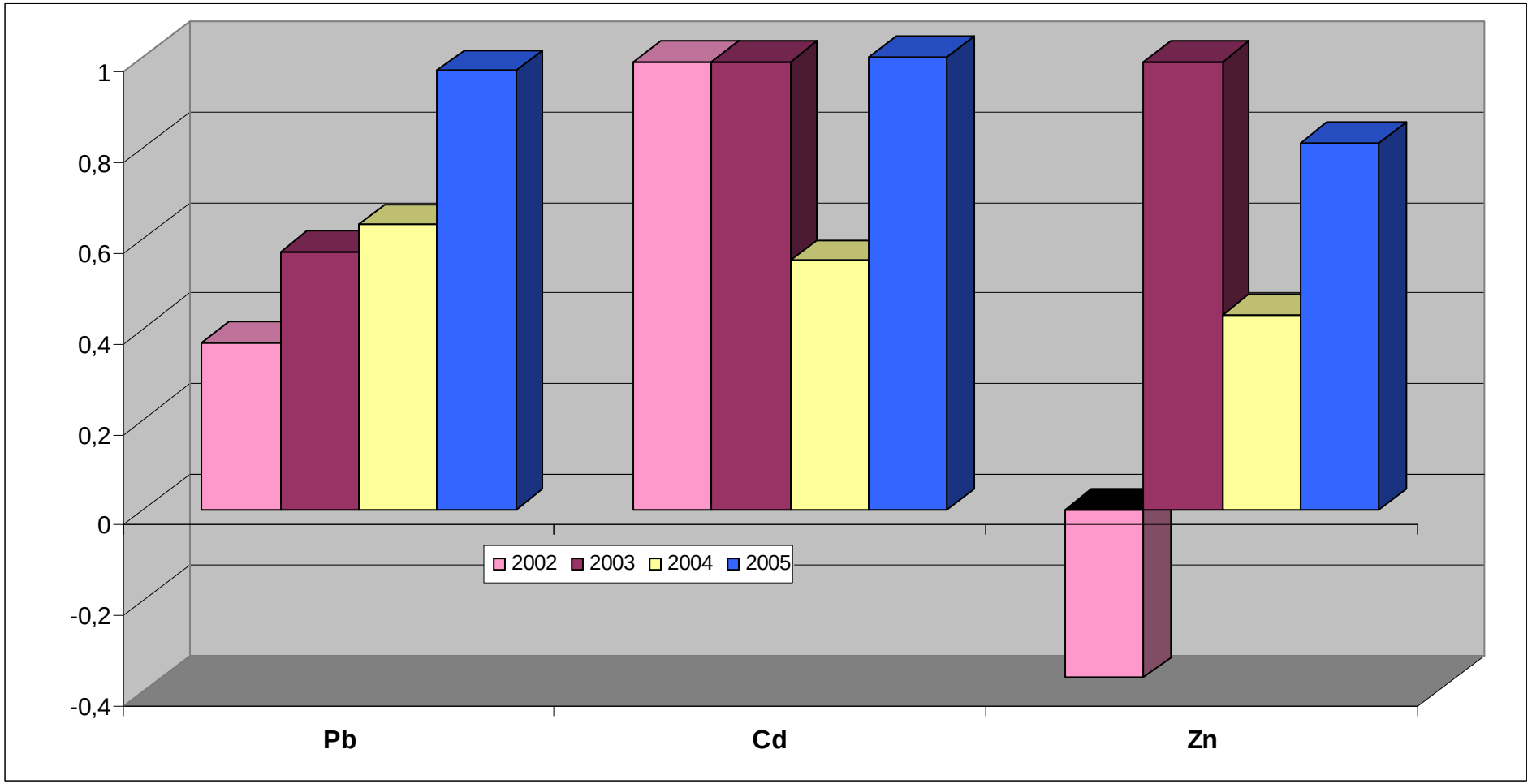


Ryc. 36 Statystyczne zmiany występowania Cu w różnych częściach morfologicznych [c] wybranych roślin w ujęciu obszarowym – Mniszek pospolity (Taraxacum offlcinale), [µg/g]

[C]

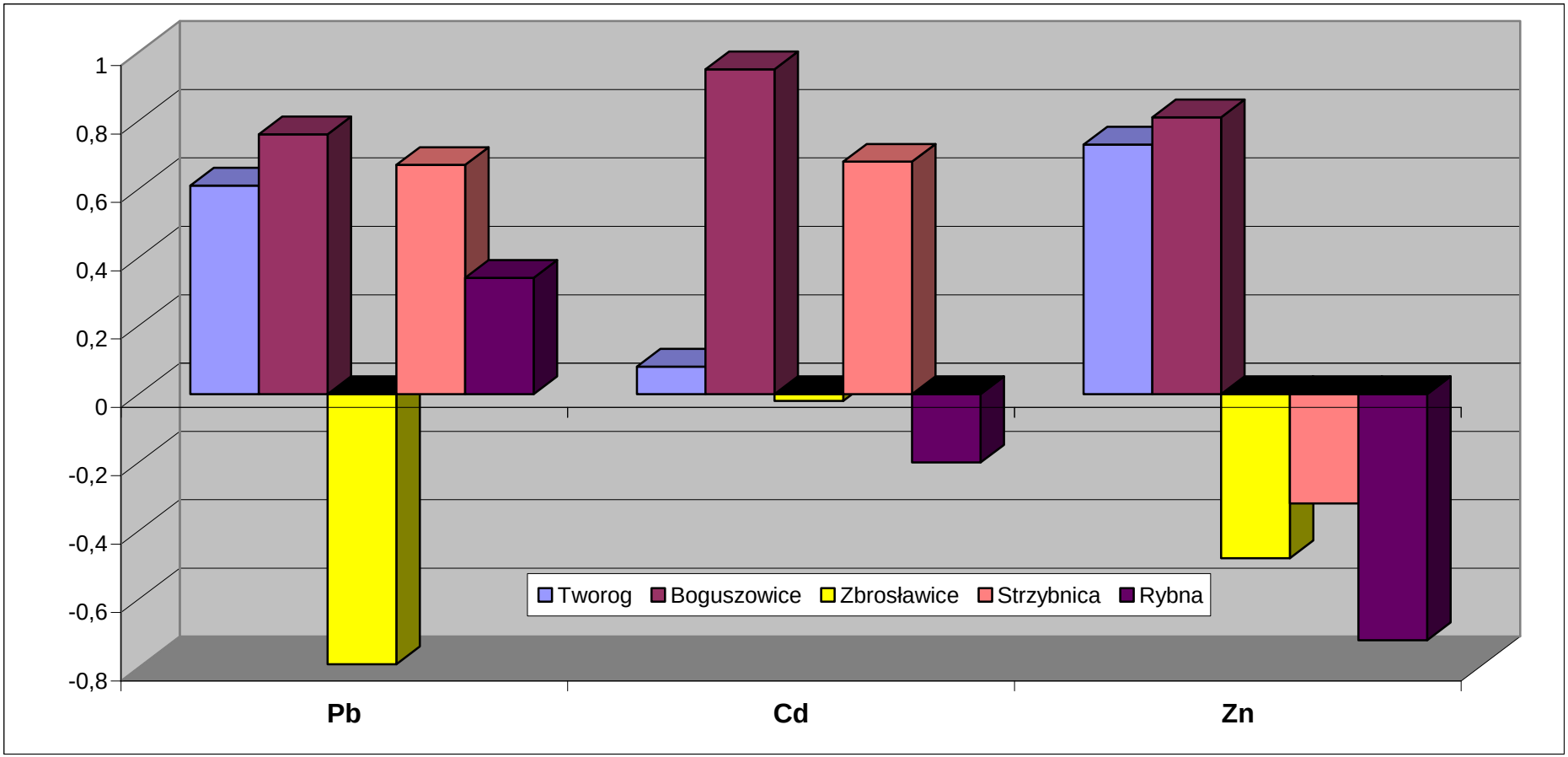


Ryc. 37 Zmiany przeciętnej zawartości Cu w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [c] w zasięgu oddziaływania huty Miasteczko Śląskie (n=46), [µg/g]



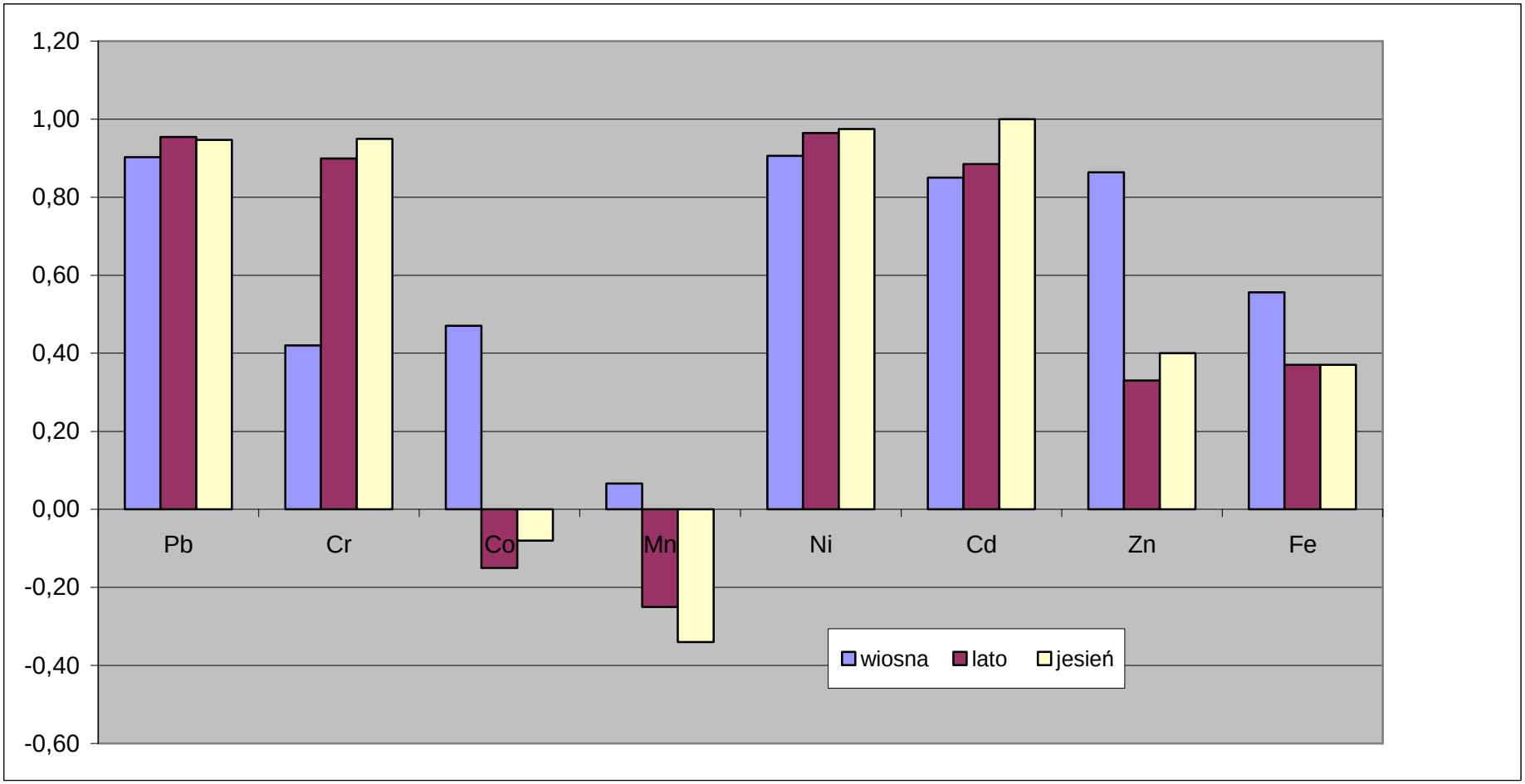
Ryc. 38 Współwystępowanie Cu z ołowiem, kadmem i cynkiem w glebie [r] w latach 2002-2005 dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005 w latach 2002-2005

[r]



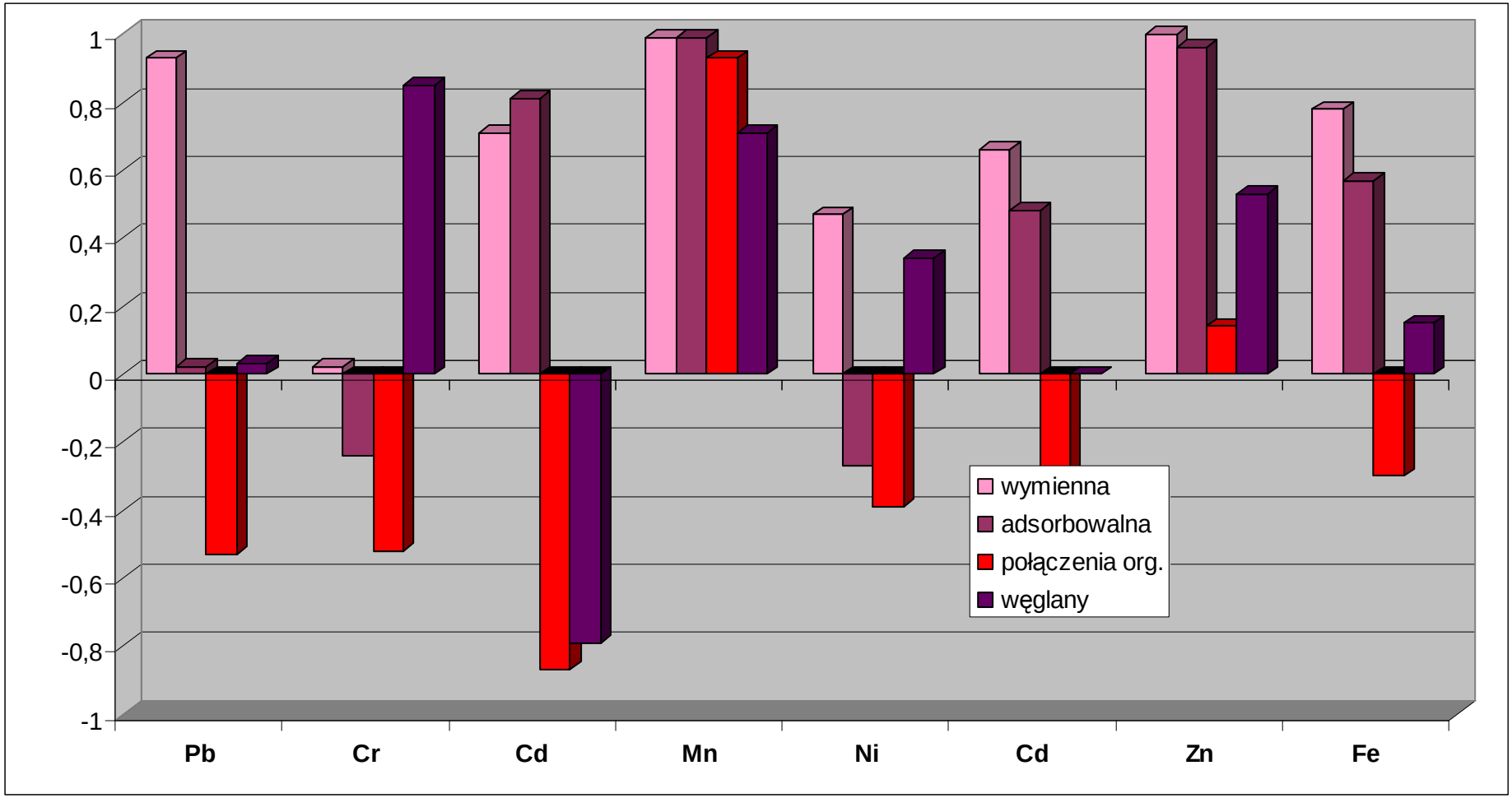
Ryc. 39 Współwystępowanie Cu z ołowiem, kadmem i cynkiem w glebie [r] w poszczególnych miejscowościach dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005 w ujęciu obszarowym

[r]



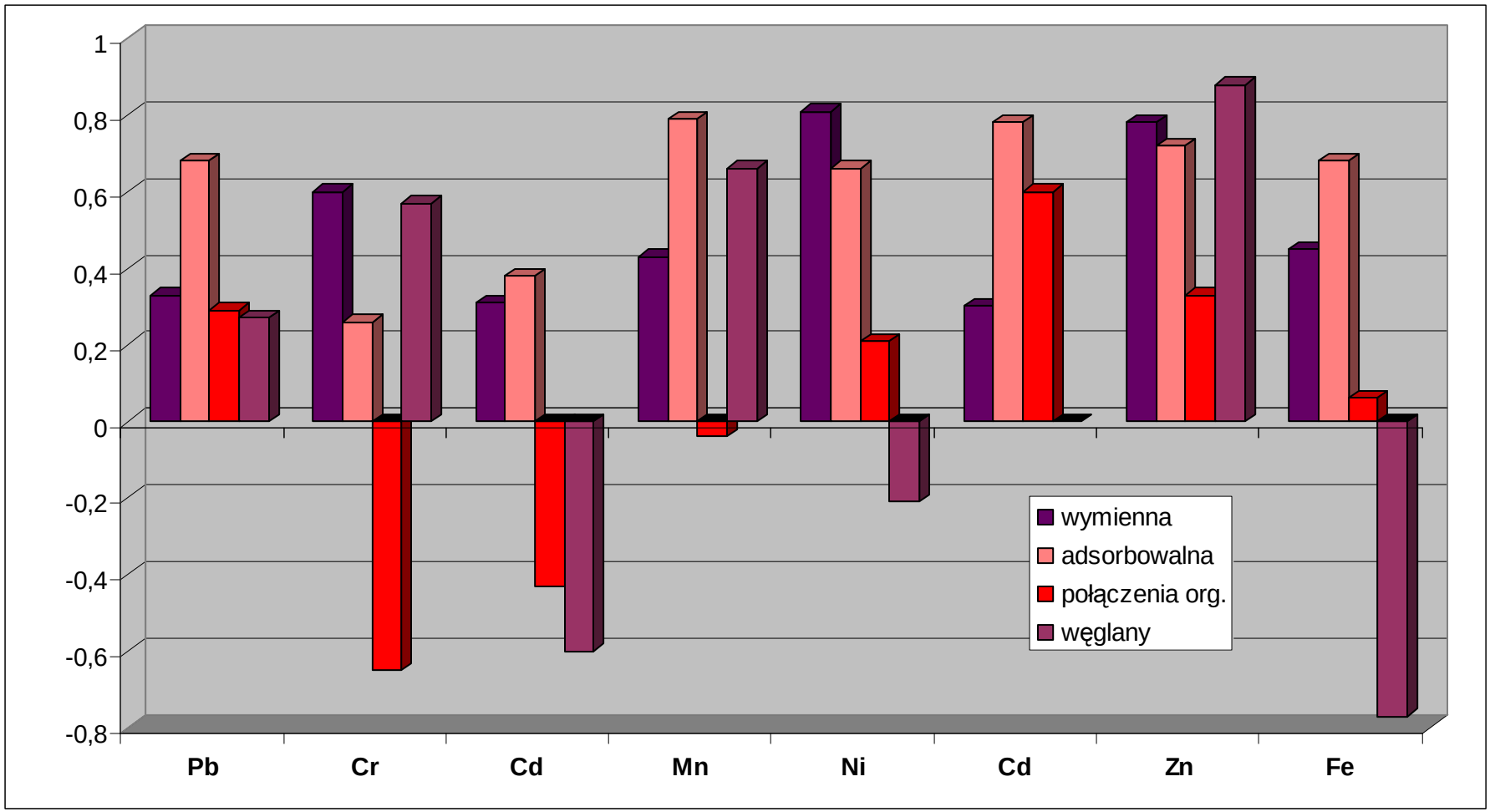
Ryc. 40 Zmiana współwystępowania Cu z innymi metalami w glebie w okresie wegetatywnym [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

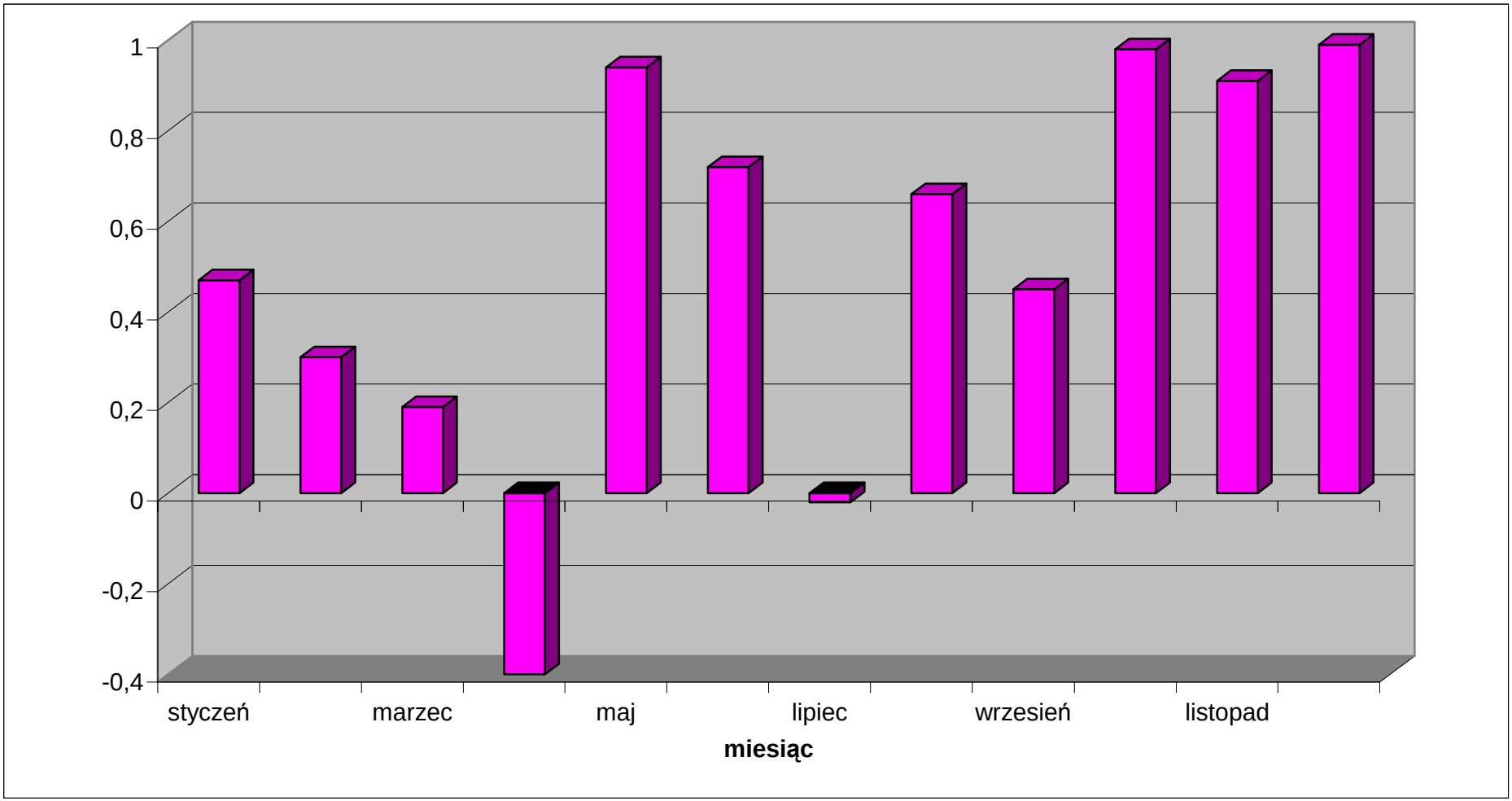


Ryc. 41 Współwystępowanie poszczególnych form specjacyjnych Cu z innymi metalami w glebie w **Tworogu** [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

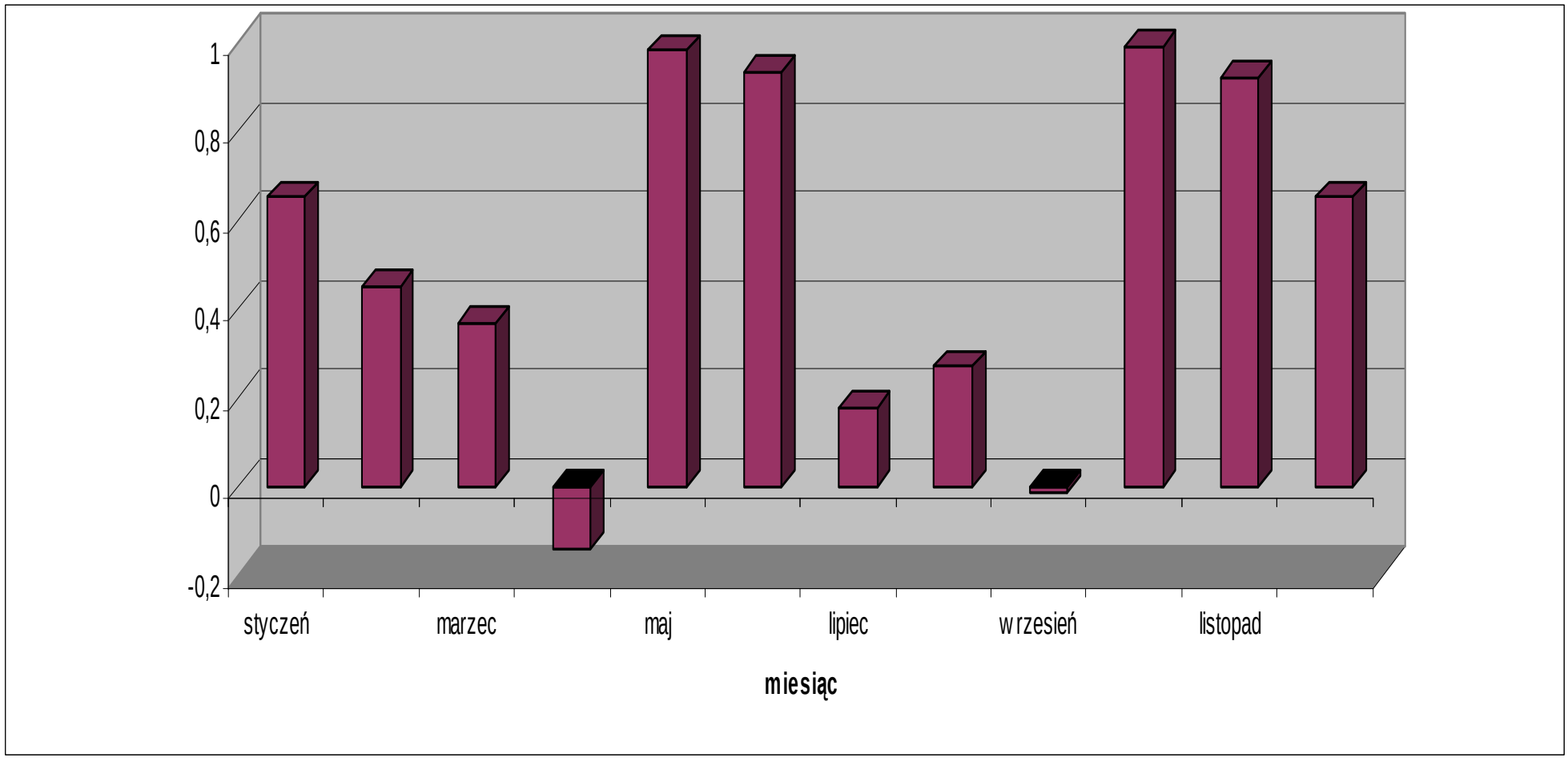
[r]



Ryc. 42 Współwystępowanie poszczególnych form specjacyjnych Cu z innymi metalami w glebie w **Boruszowicach** [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

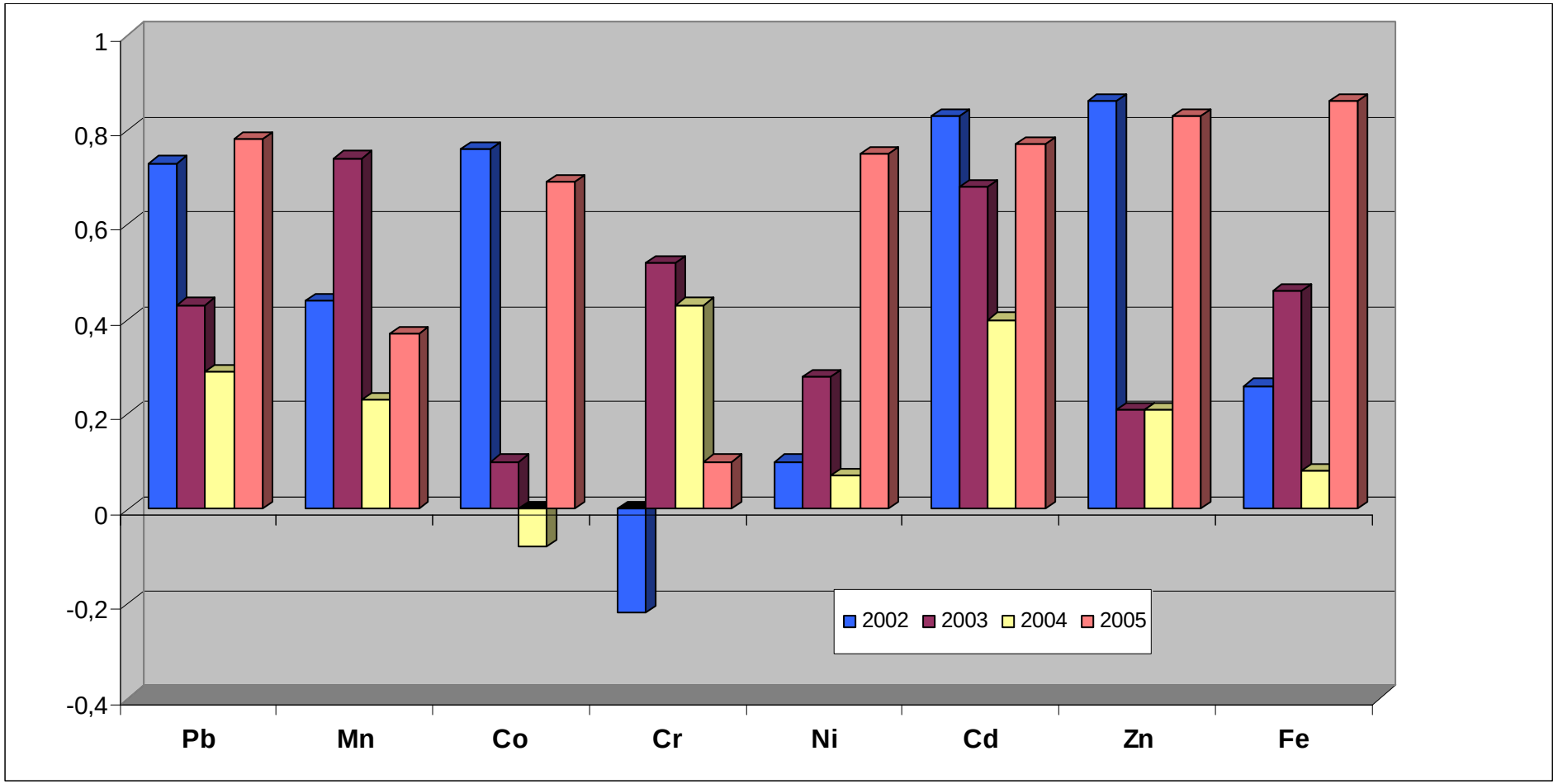


Ryc. 43 Współwystępowanie Cu z Pb w opadzie kierunkowym (pyłomierz ruchomy) w ciągu roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

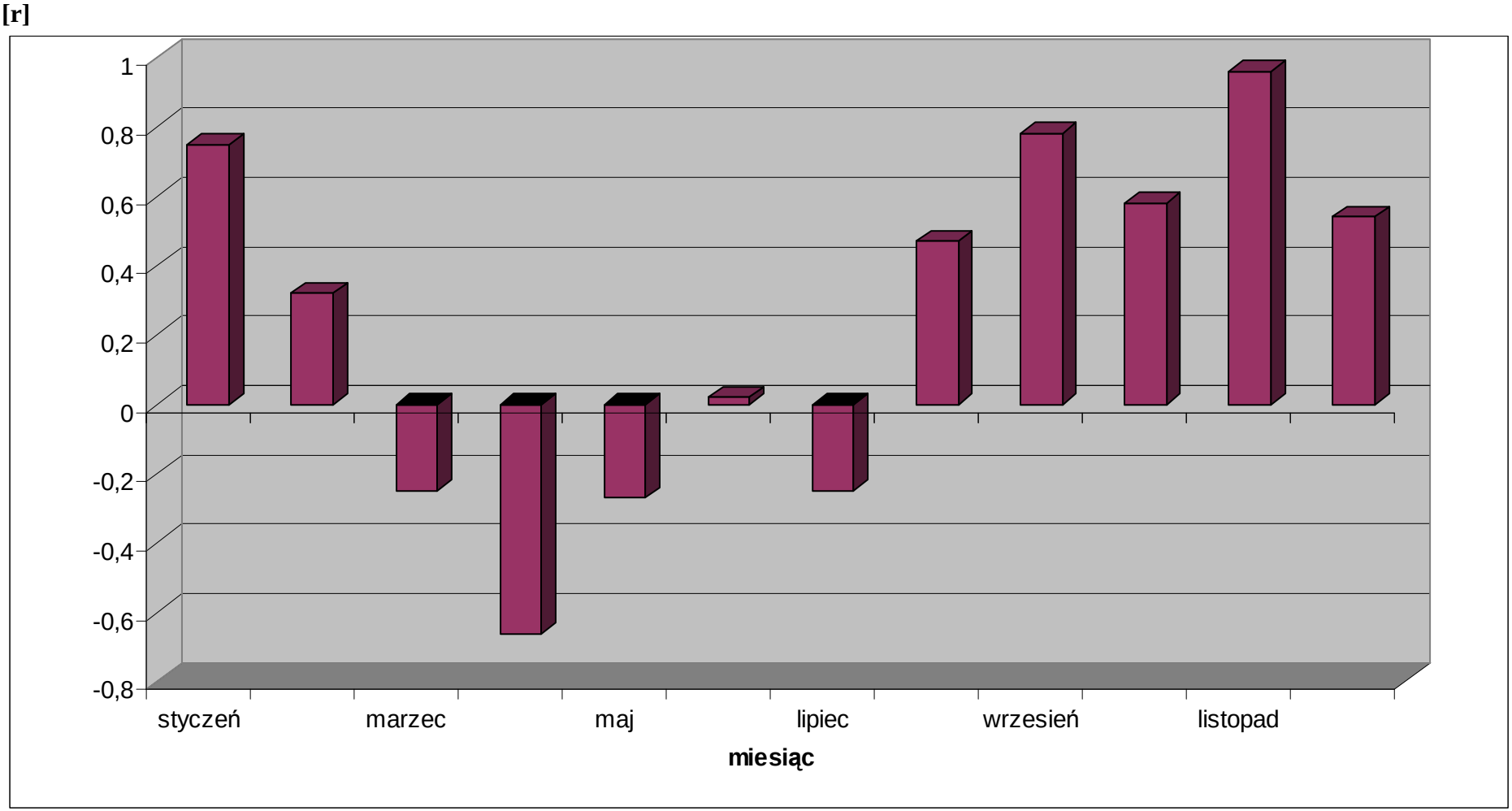


Ryc. 44 Współwystępowanie Cu z Zn opadzie kierunkowym (pyłomierz ruchomy) w ciągu roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

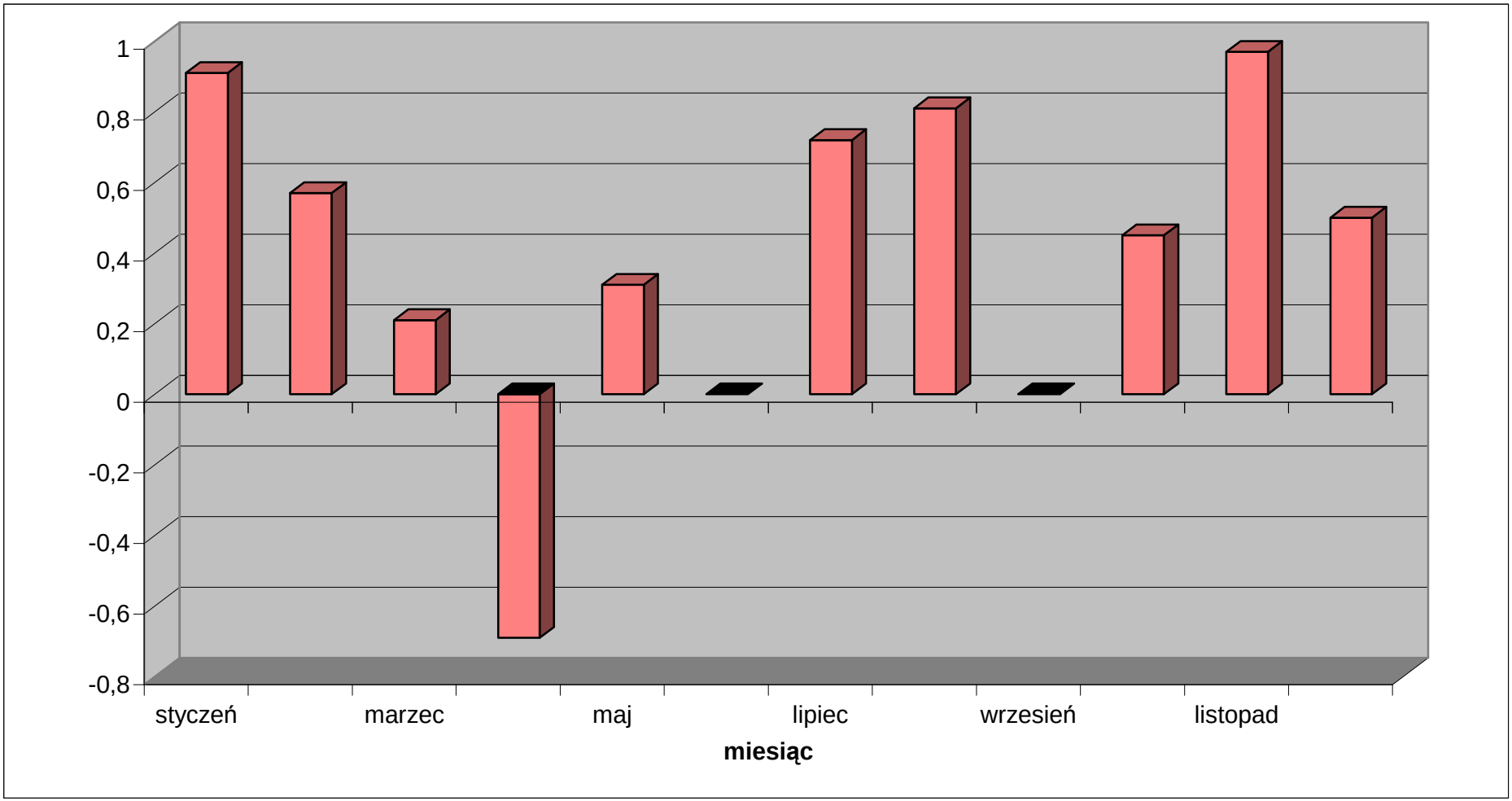
[r]



Ryc. 45 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w opadzie całkowitym [r] w latach 2002-2005 dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

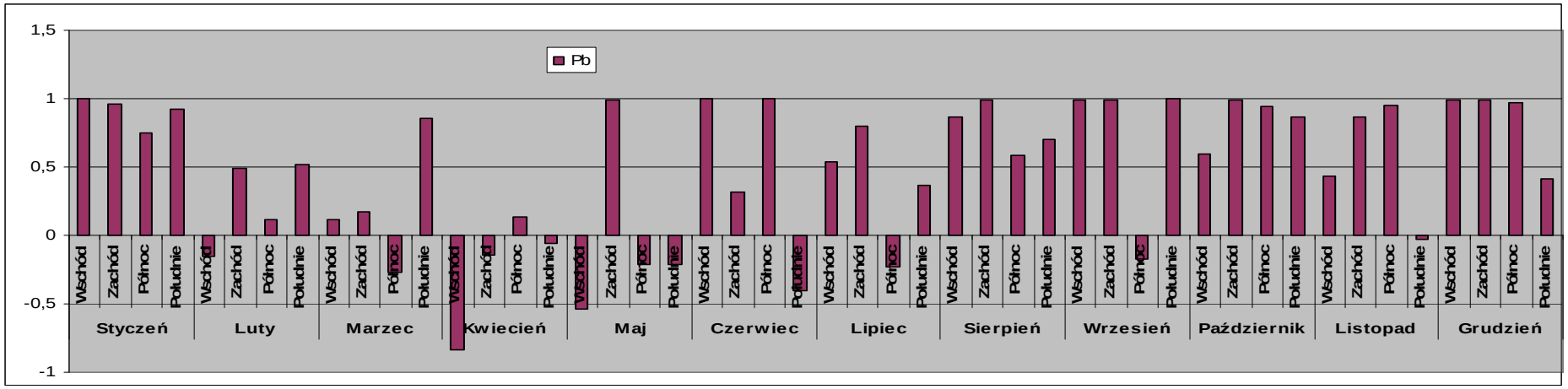


Ryc. 46 Współwystępowanie Cu z Pb w opadzie całkowitym w ciągu roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005



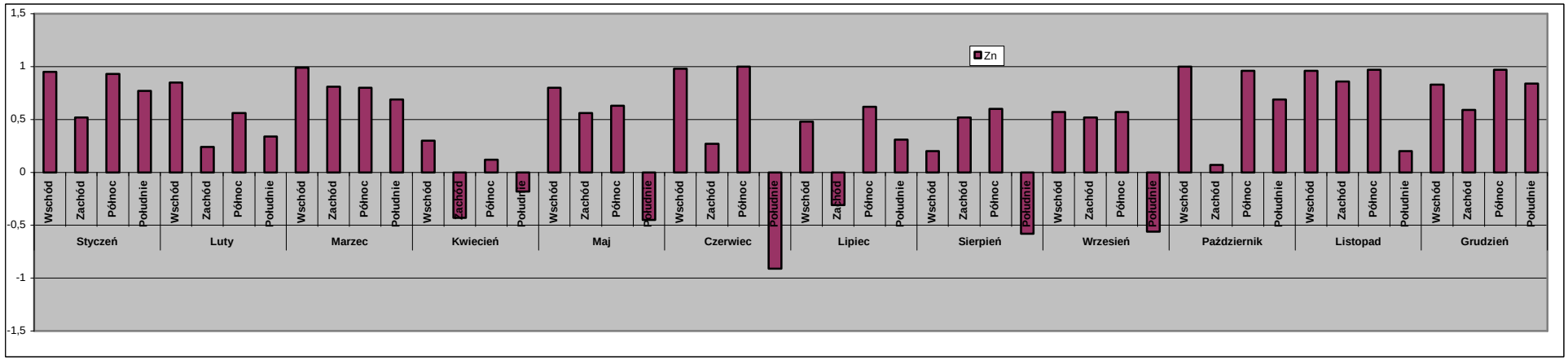
Ryc. 47 Współwystępowanie Cu z Zn w opadzie całkowitym [r] w ciągu roku dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

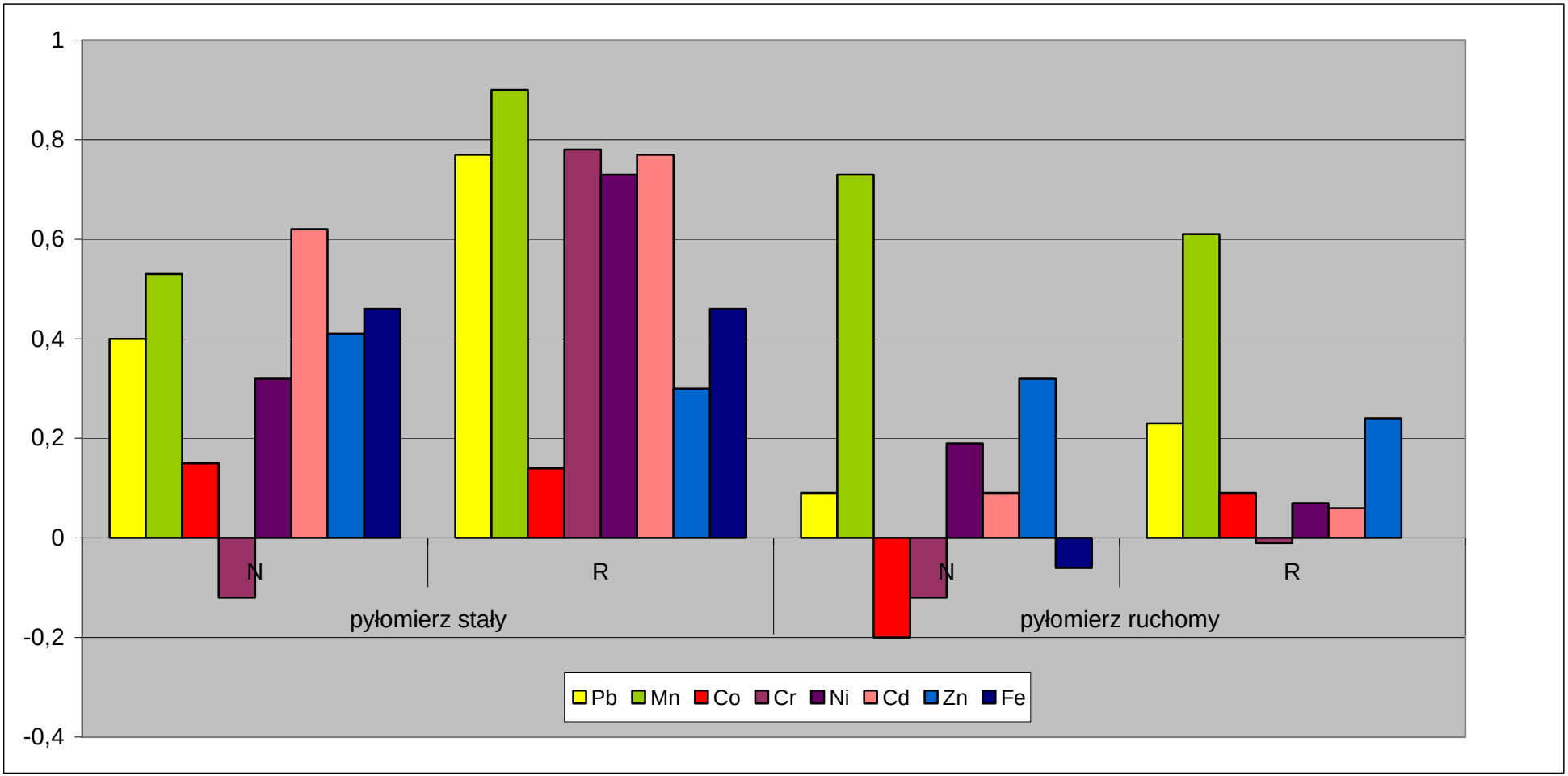


Ryc. 48 Współwystępowanie Cu z Pb w imisji kierunkowej (pyłomierz stały) w ciągu roku dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

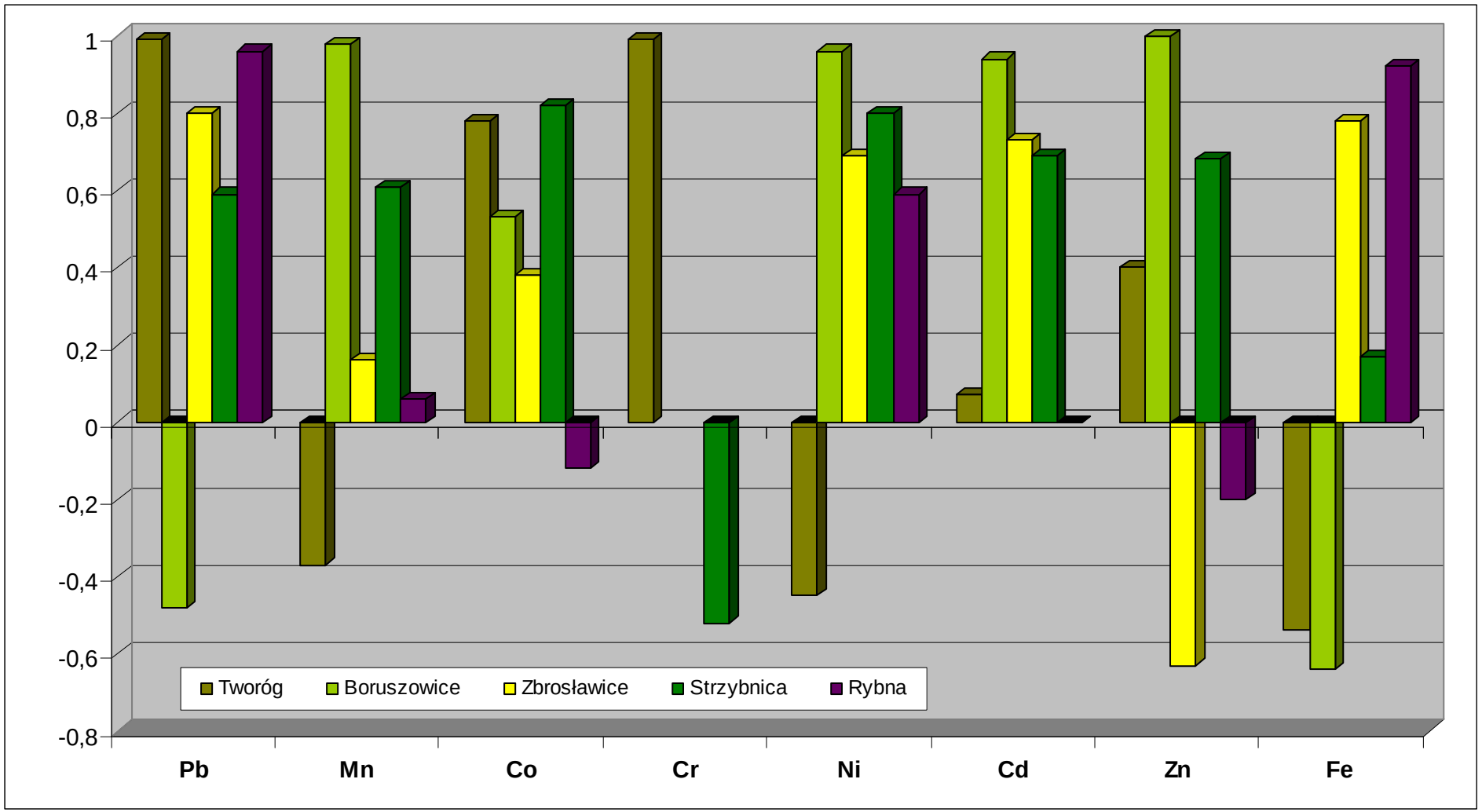
[r]



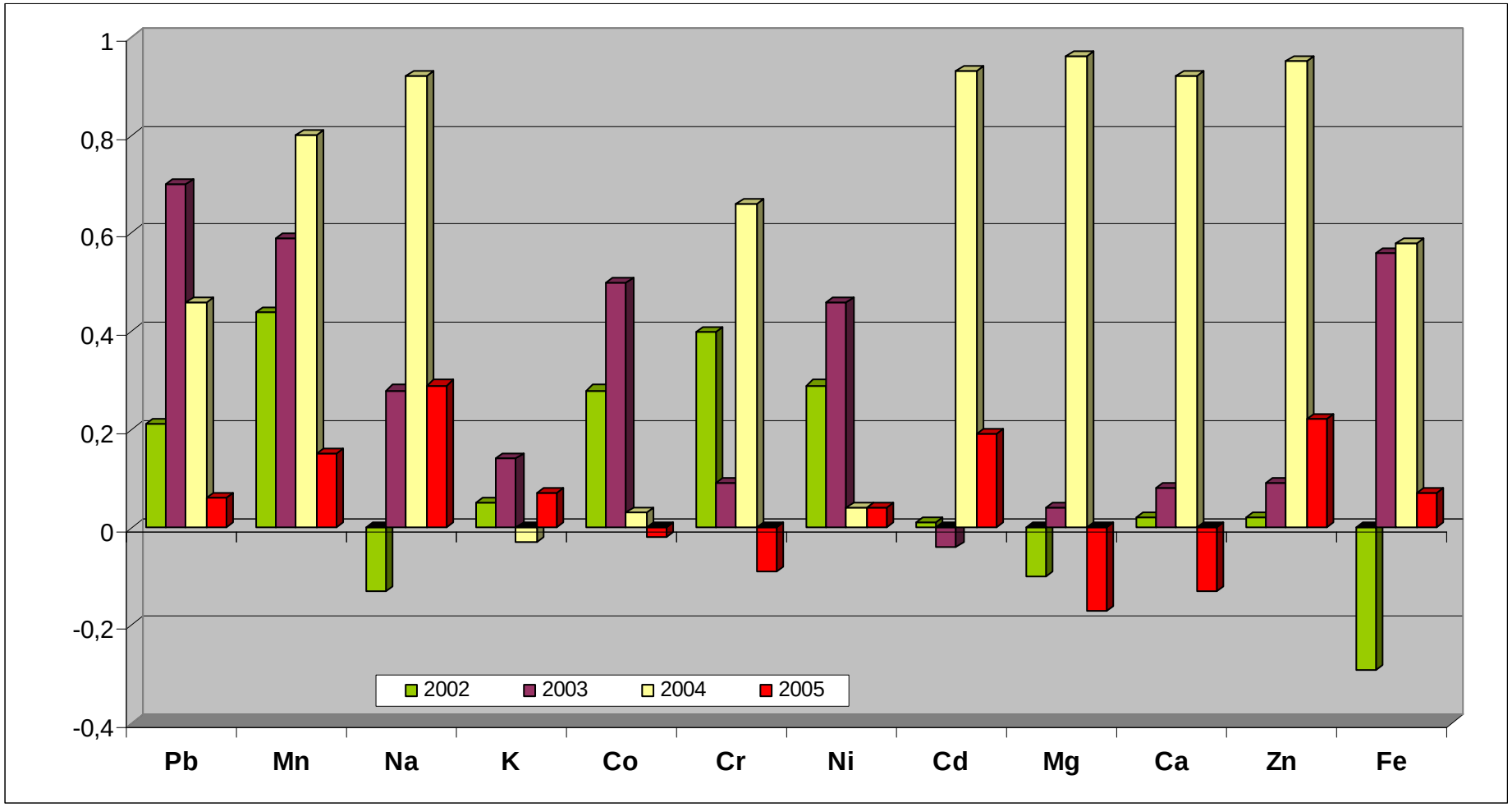
Ryc. 49 Współwystępowanie Cu z Zn w imisji kierunkowej (pyłomierz stały) w ciągu roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005



Ryc. 50 Współwystępowanie Cu z innymi metalami we frakcji nierozpuszczalnej N i rozpuszczalnej R w opadzie kierunkowym (pyłomierz stały i ruchomy) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

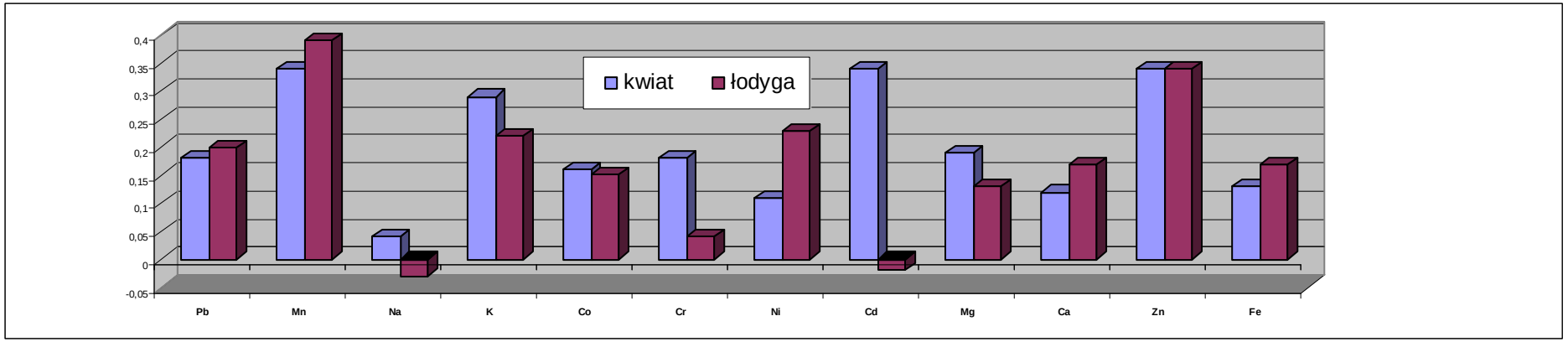


Ryc. 51 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w śniegu w styczniu 2004 roku [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005



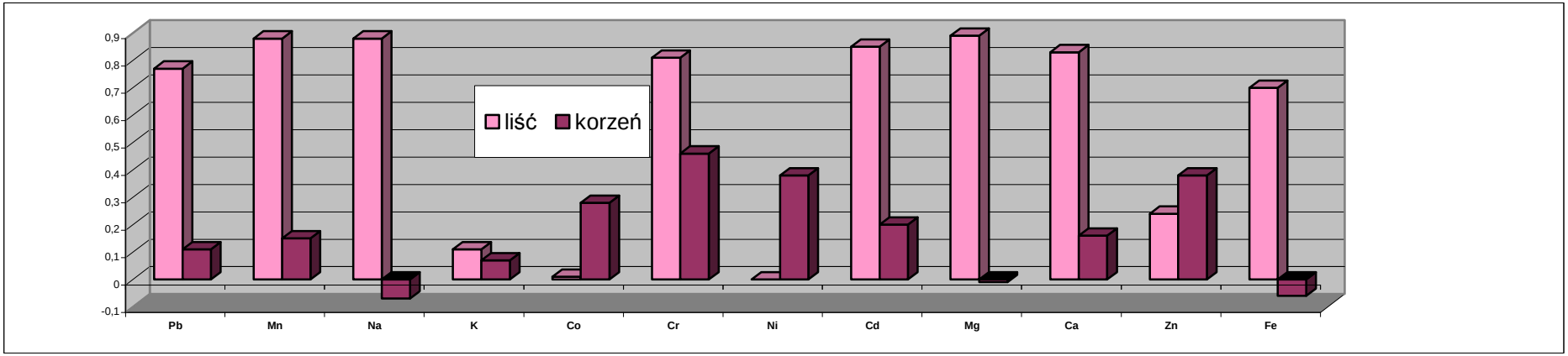
Ryc. 52 Współwystępowanie miedzi z innymi metalami w roślinach w latach 2002-2005 [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

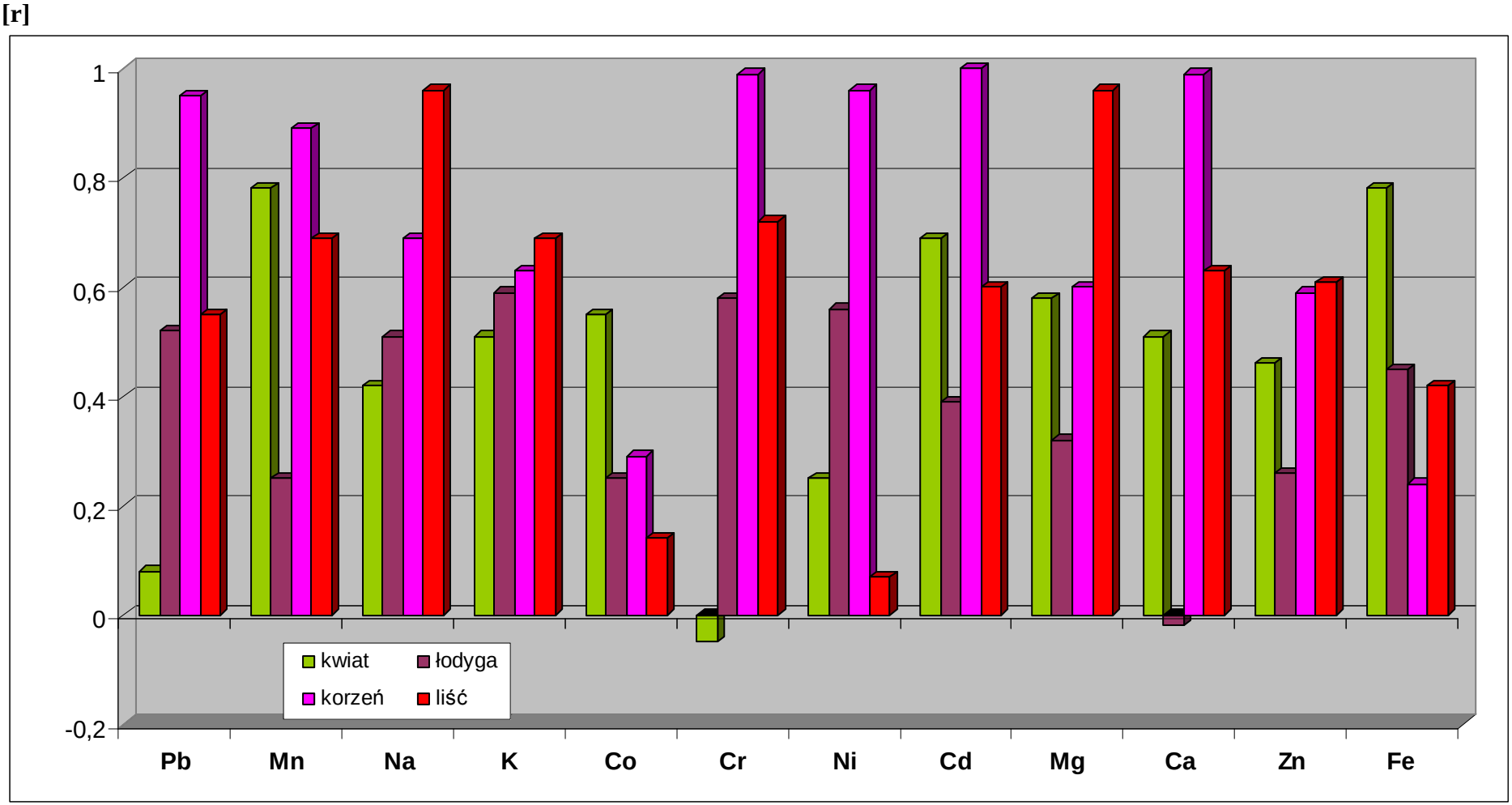


Ryc. 53 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w poszczególnych częściach morfologicznych roślin (łodyga – kwiat) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

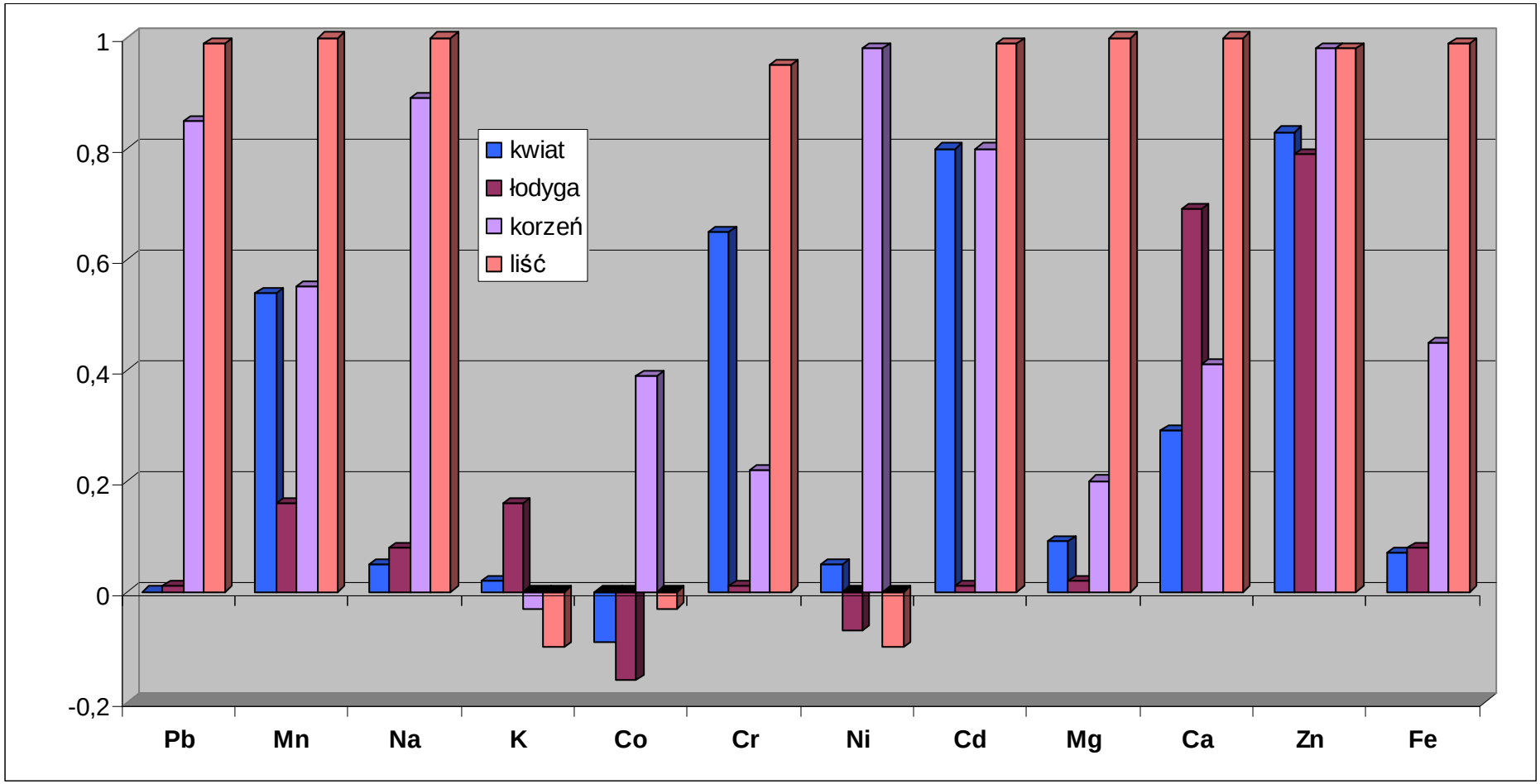


Ryc. 54 Współwystępowanie Cu z innymi metalami w poszczególnych częściach morfologicznych roślin (liść – korzeń) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

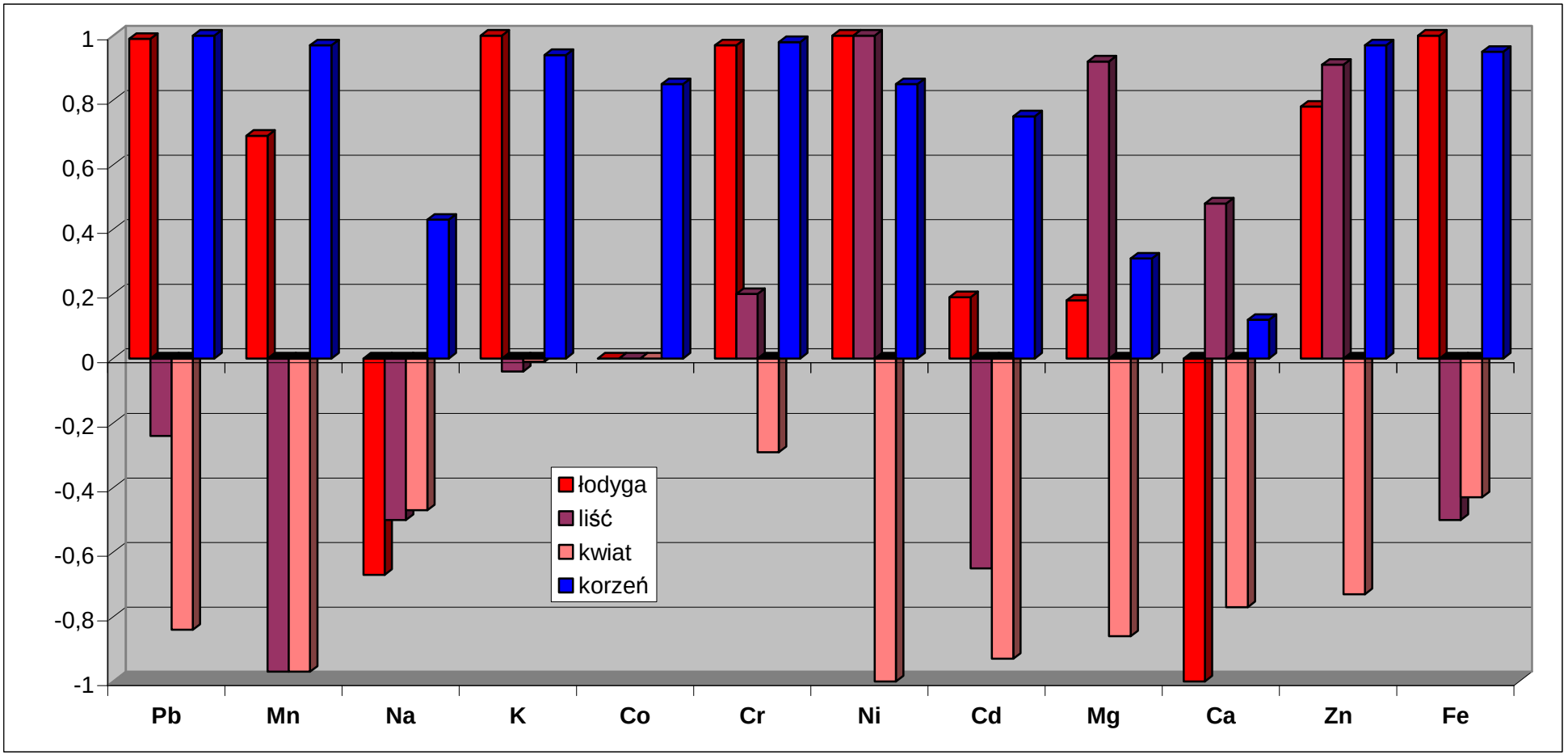


Ryc. 55 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Dziewanny fioletowej** (*Verbascum phoeniceum L*) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

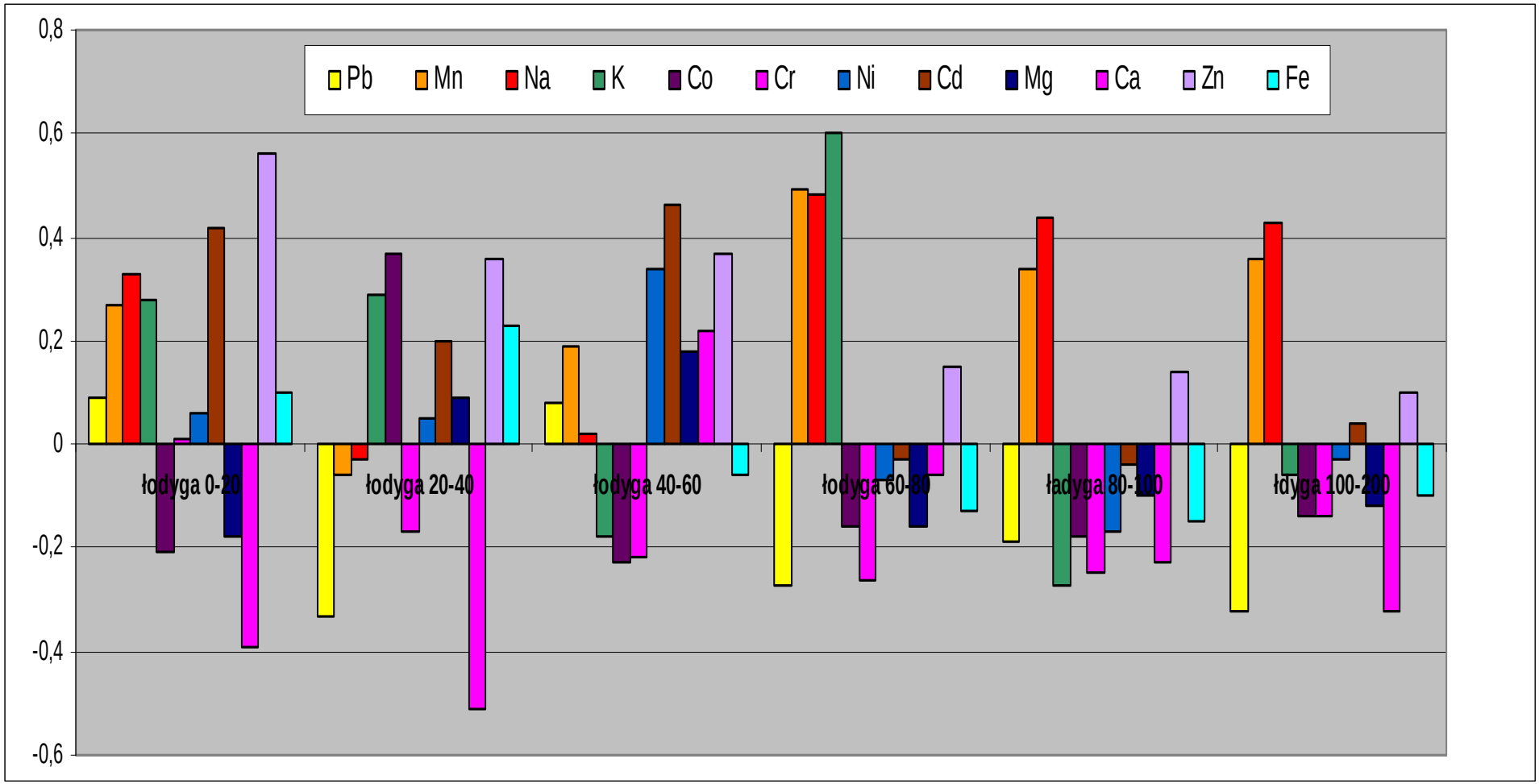


Ryc. 56 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Nawłoci pospolitej** (*Solidago virgaurea L.S.S*) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005



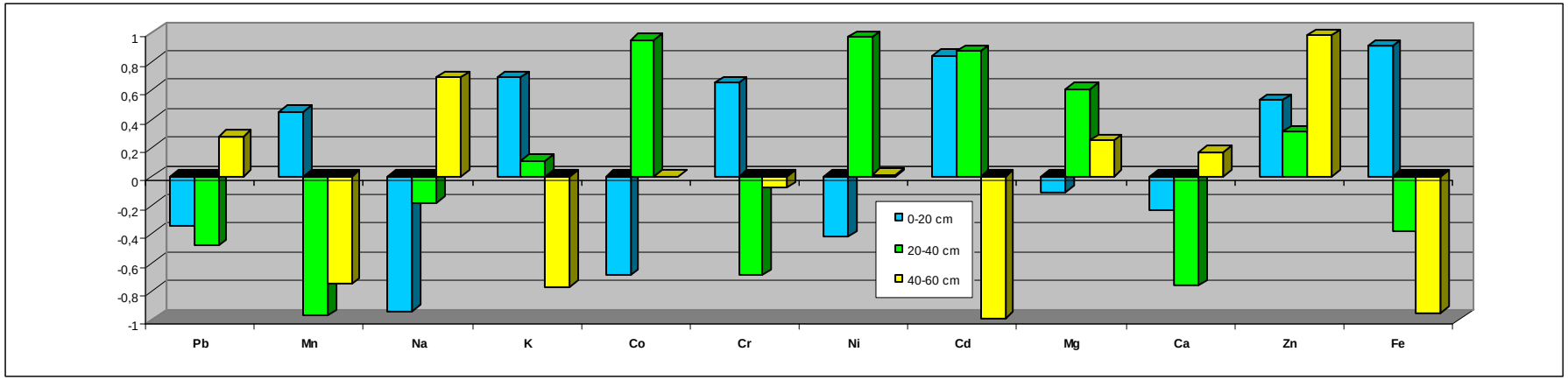
Ryc. 57 Współwystępowanie Cu z innymi pierwiastkami w wybranych częściach morfologicznych **Blekotu polnego** (*Aethusa cynapium subsp.agrestis*) [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

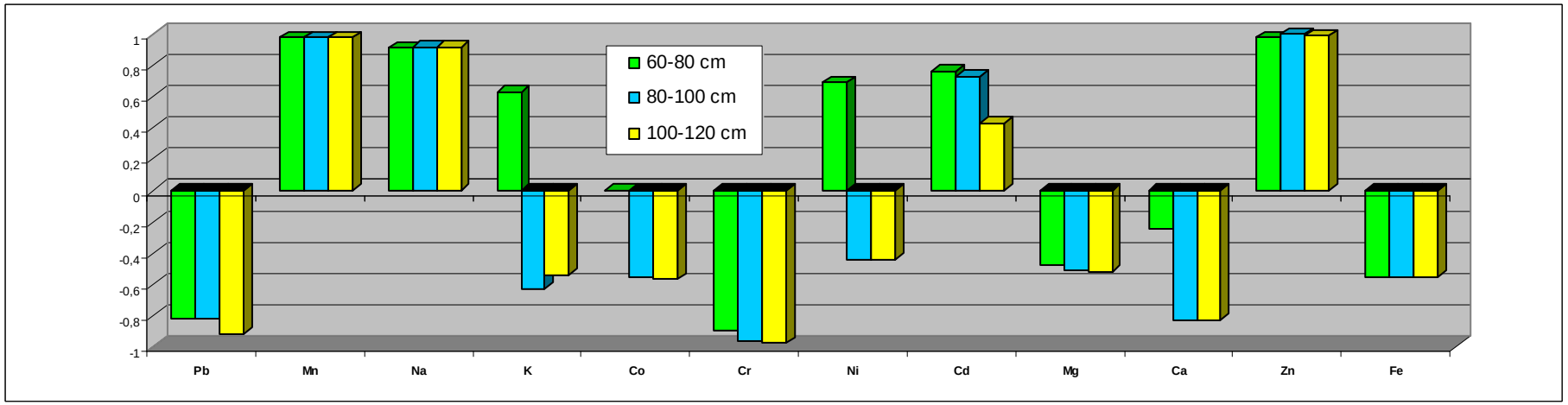


Ryc. 58 Porównanie współwystępowania Cu z innymi metalami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi rośliny [r] dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

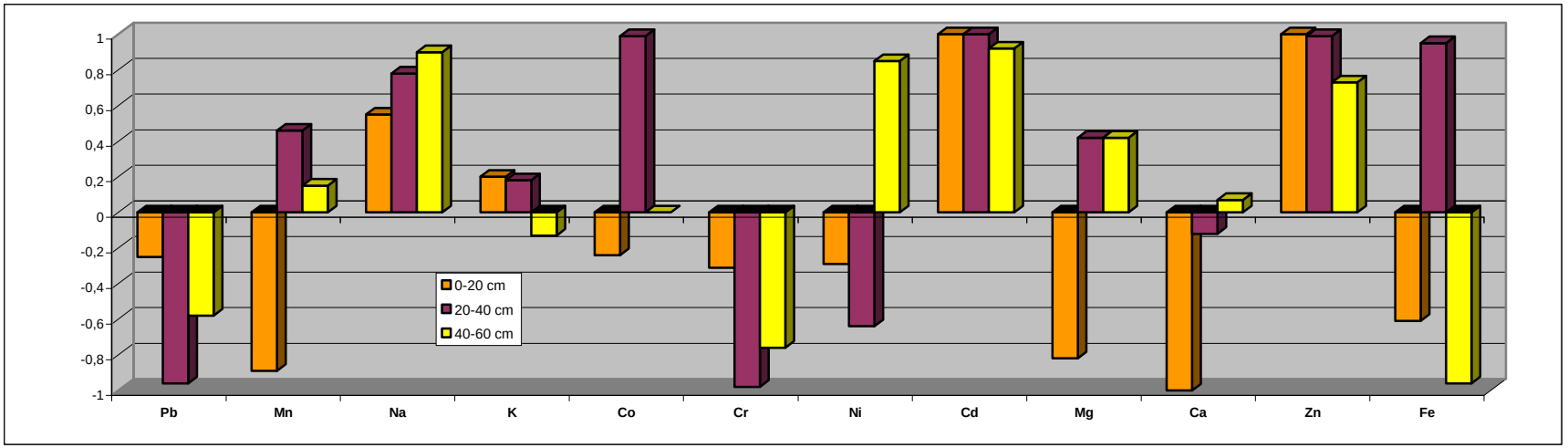


[r]

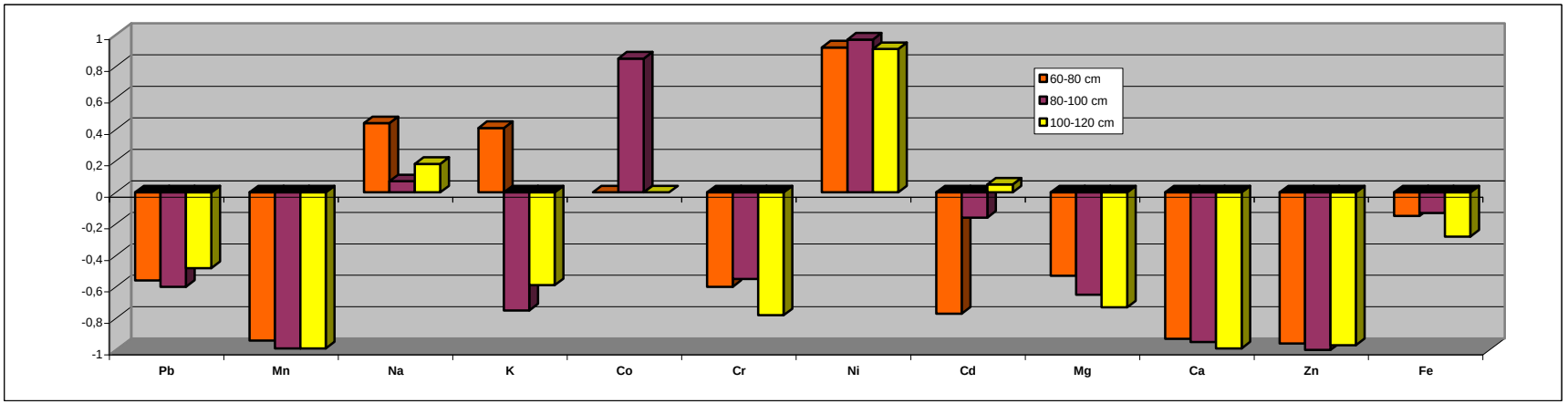


Ryc. 59 Współwystępowanie Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [r] – **Tworóg** dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

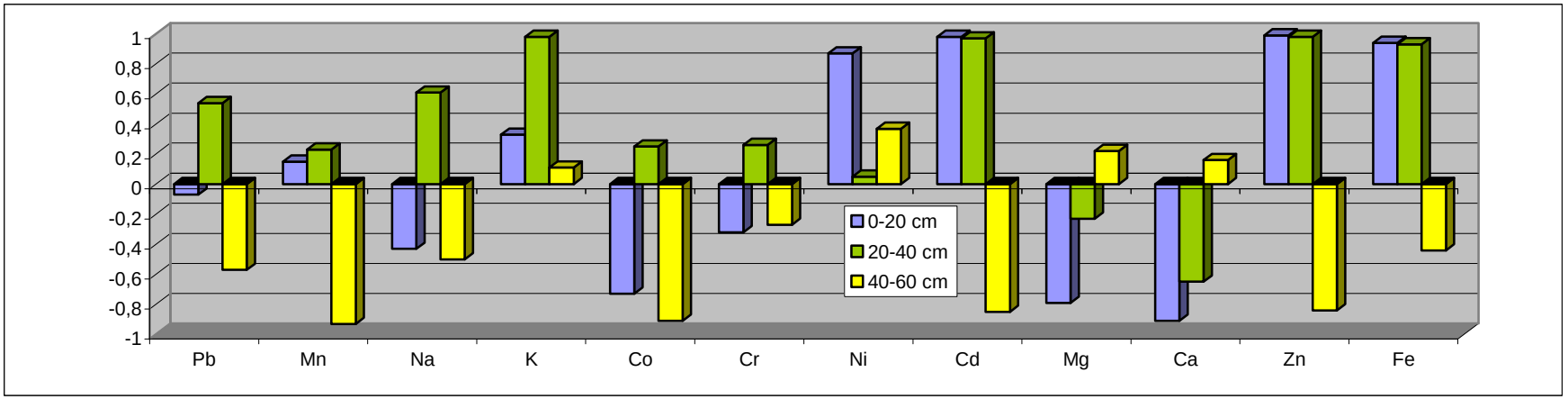


[r]

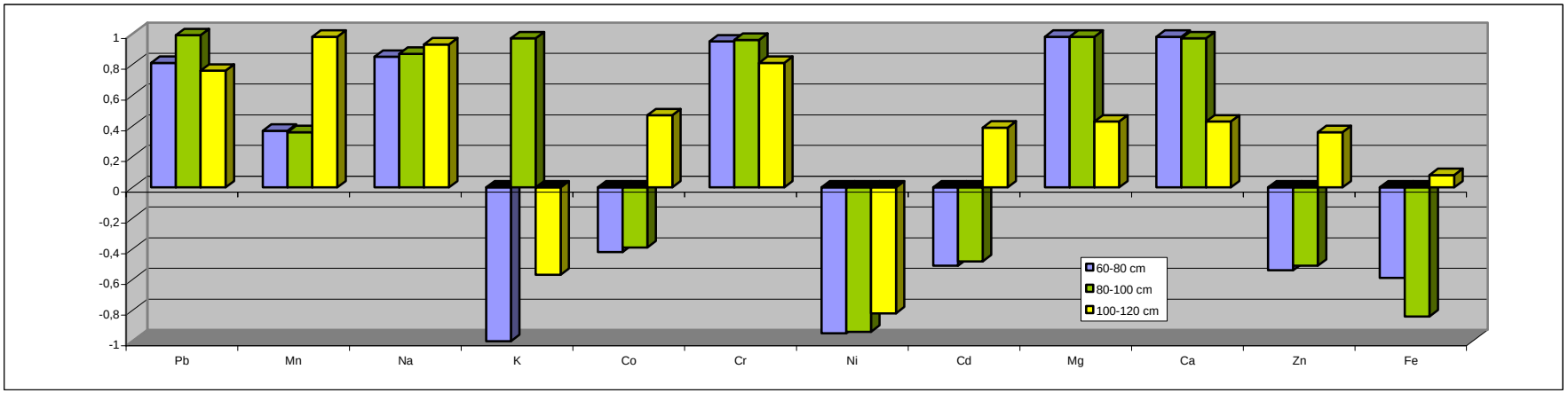


Ryc. 60 współwystępowanie Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [r] – **Boruszowice** dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

[r]

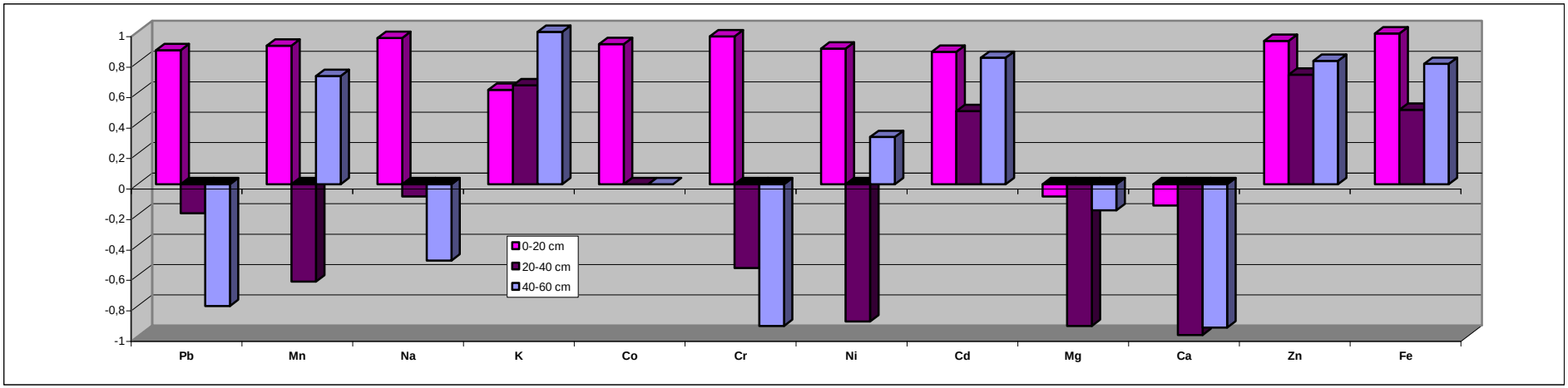


[r]

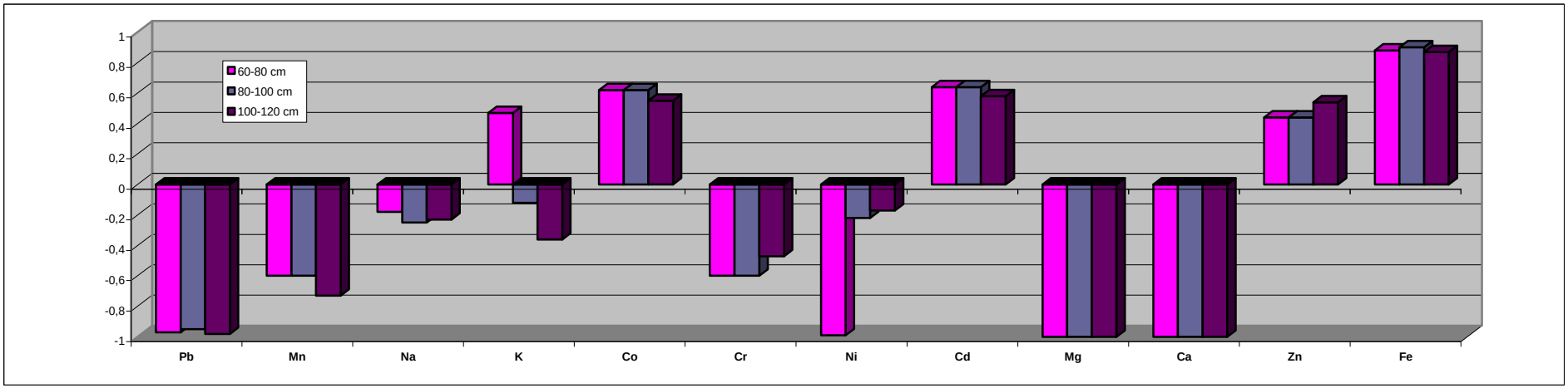


Ryc. 61 Współwystępowanie Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [r] – **Strzybnica** dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005

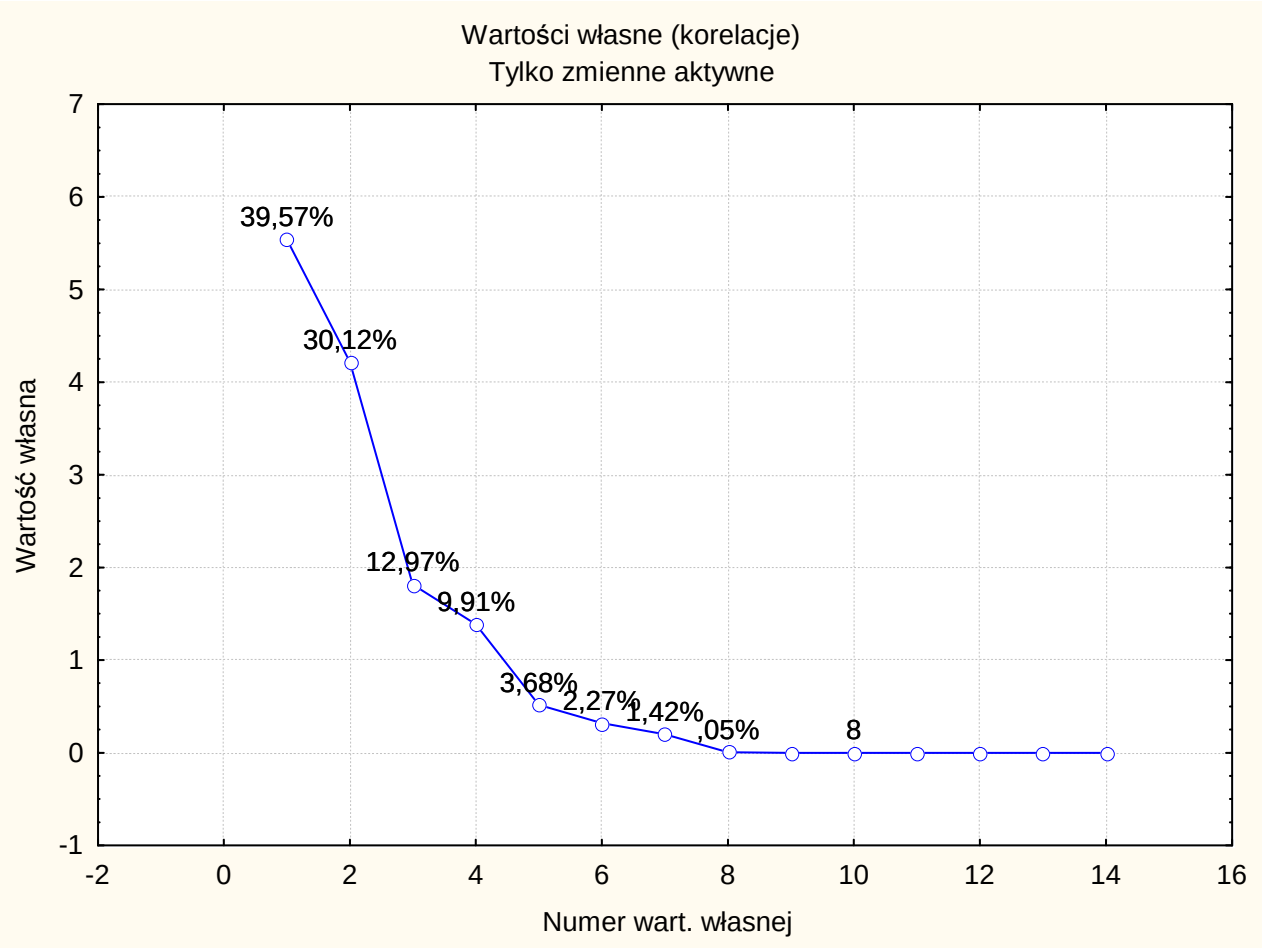
[r]



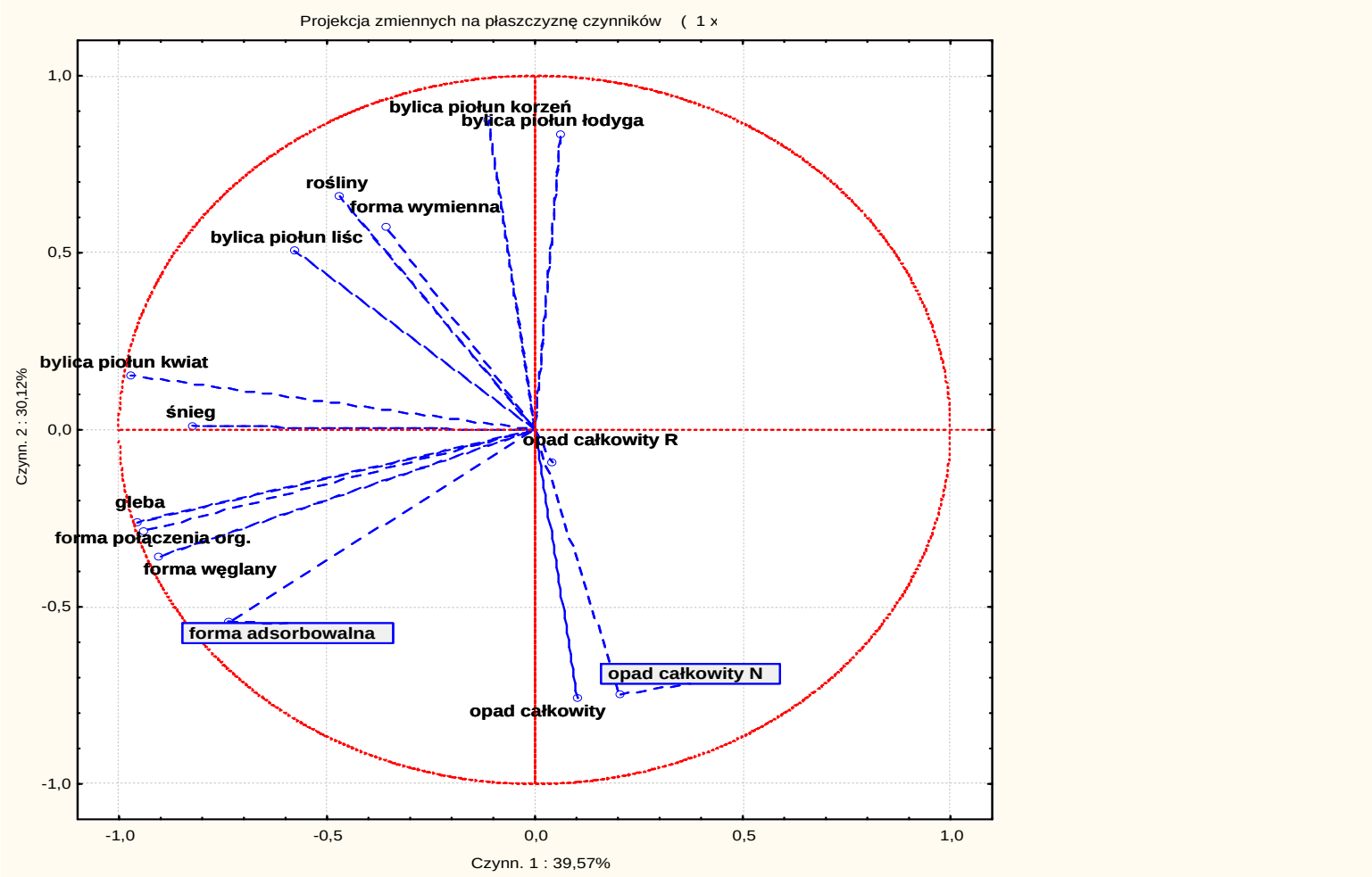
[r]



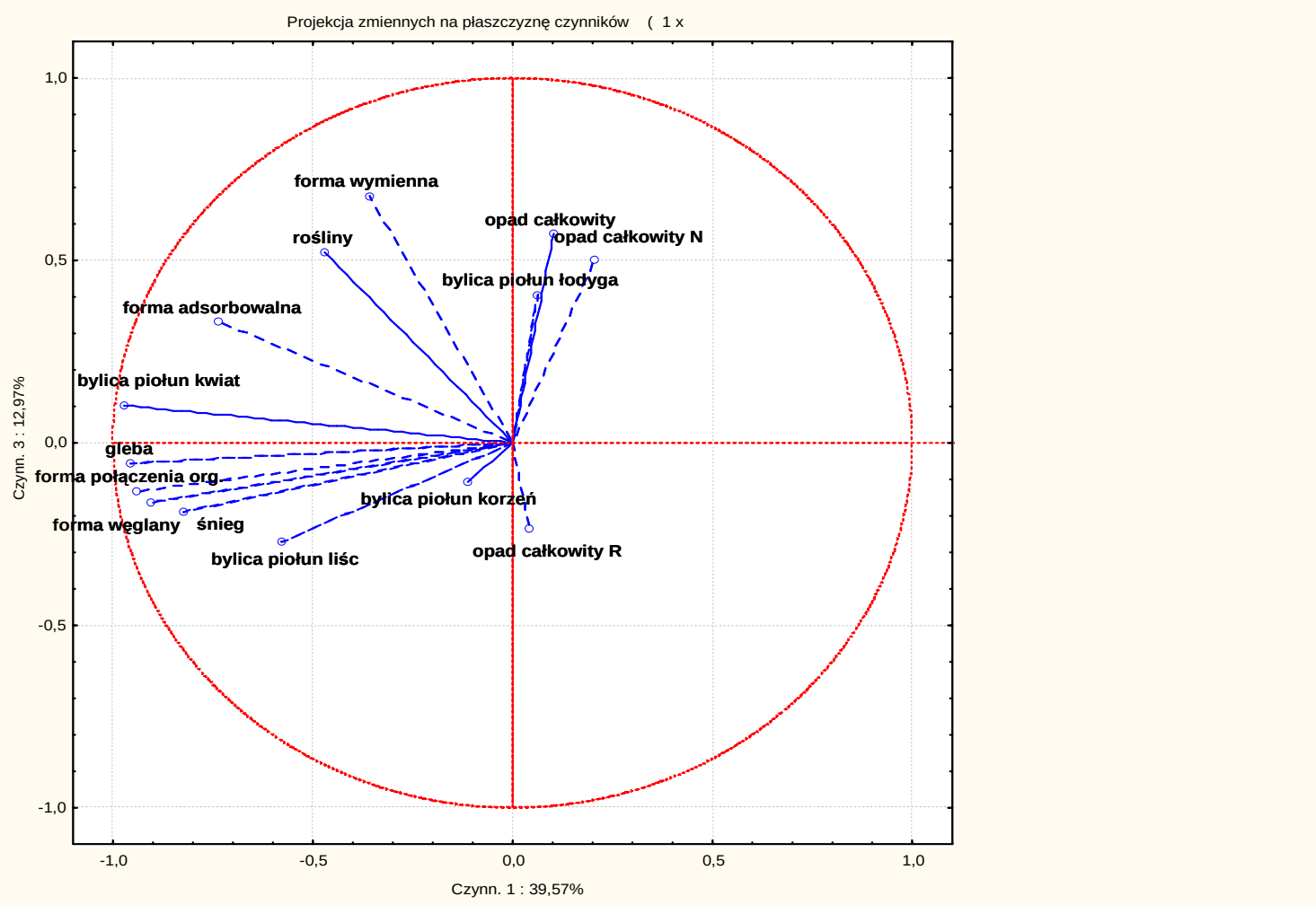
Ryc. 62 Współwystępowanie Cu z danymi pierwiastkami w funkcji wysokości położenia segmentu łodygi roślin [r] – **Rybna** dla r≥0,30 i p≤0,05; r≥0,50 i p≤0,02 oraz r≥0,70 i p≤0,005



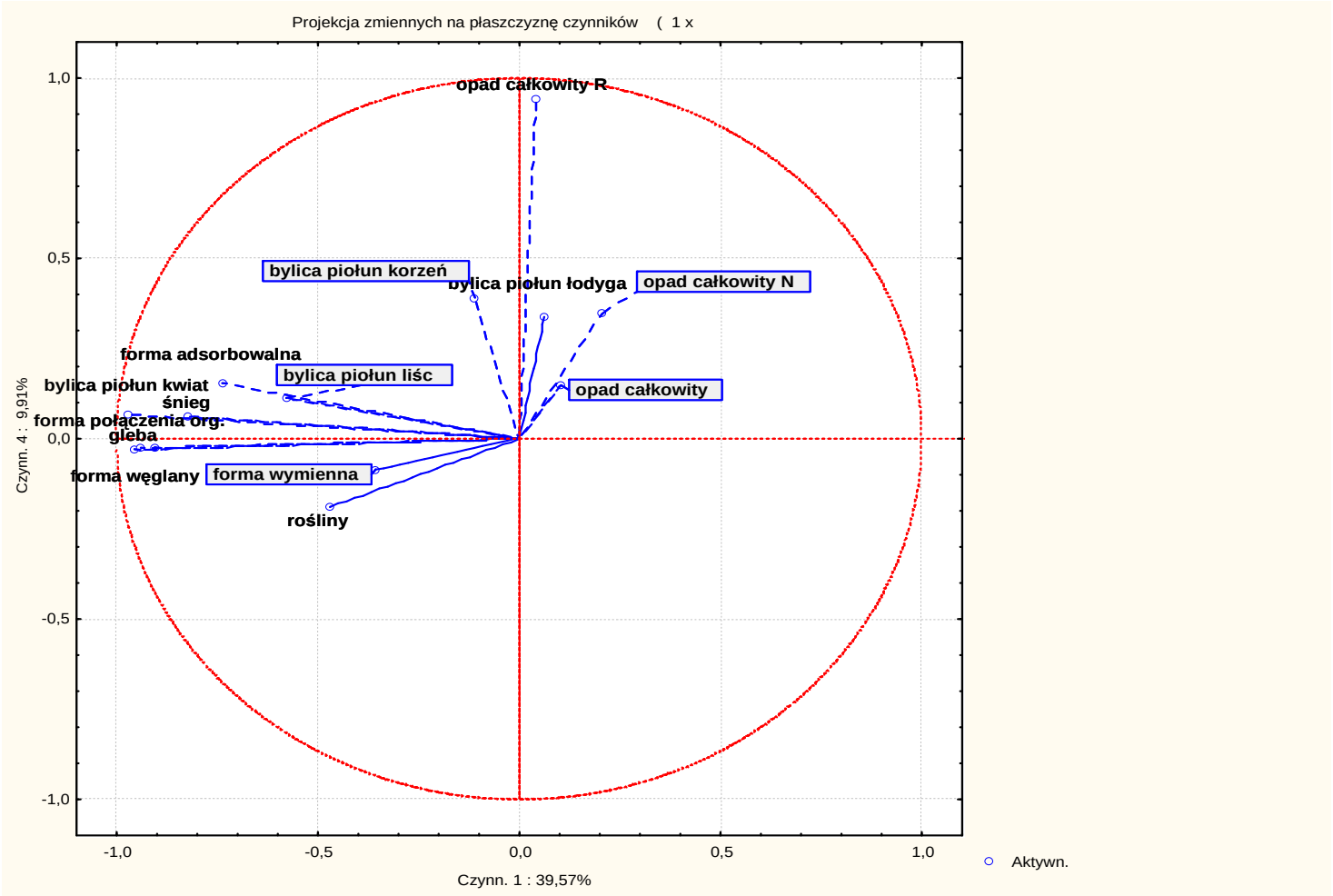
Ryc. 63 Wykres osypiska



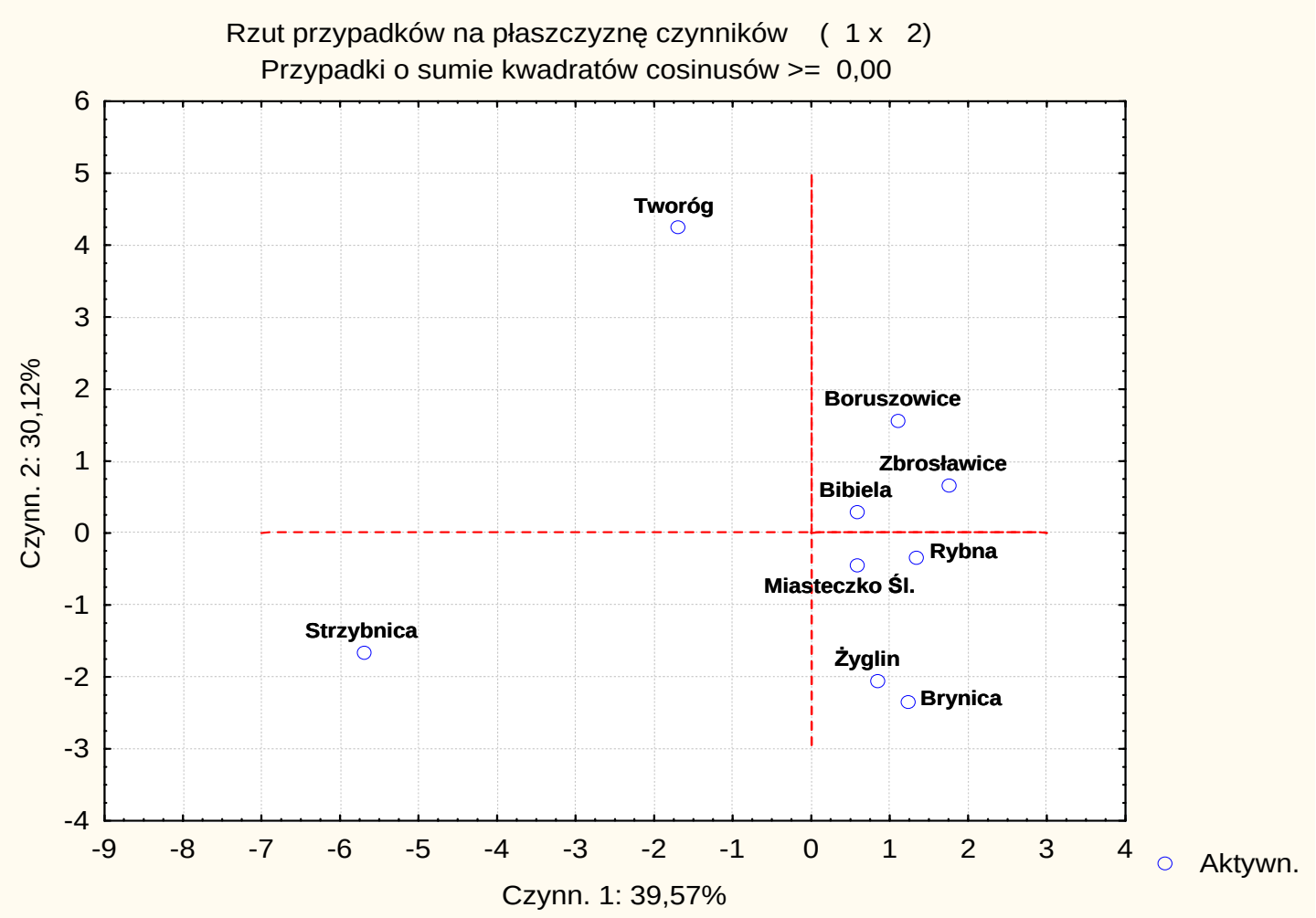
Ryc. 64 Projekcja zmiennych na płaszczyzny zdefiniowane parami osi PCA 1-2



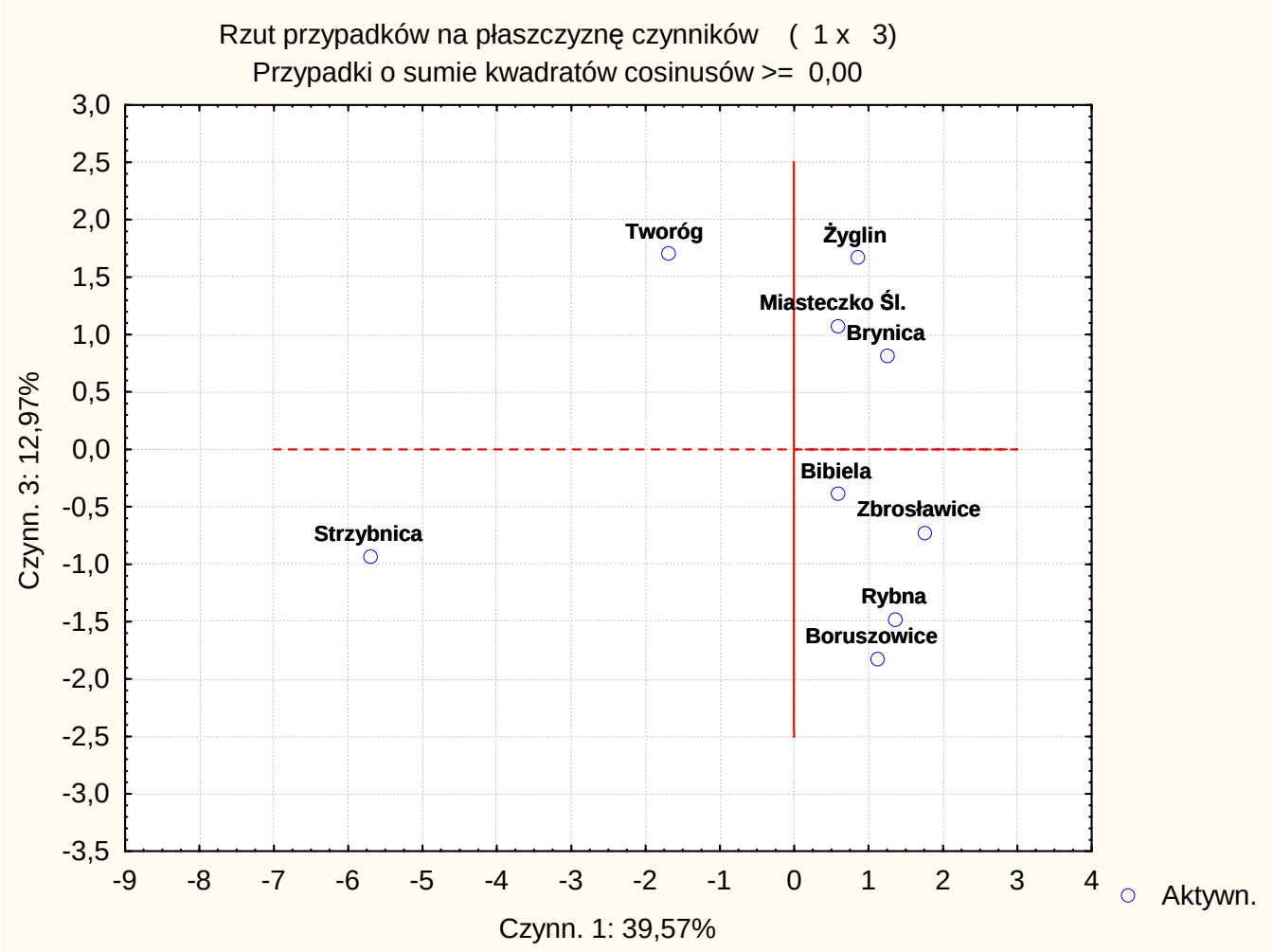
Ryc. 65 Projekcja zmiennych na płaszczyzny zdefiniowane parami osi PCA 1-3



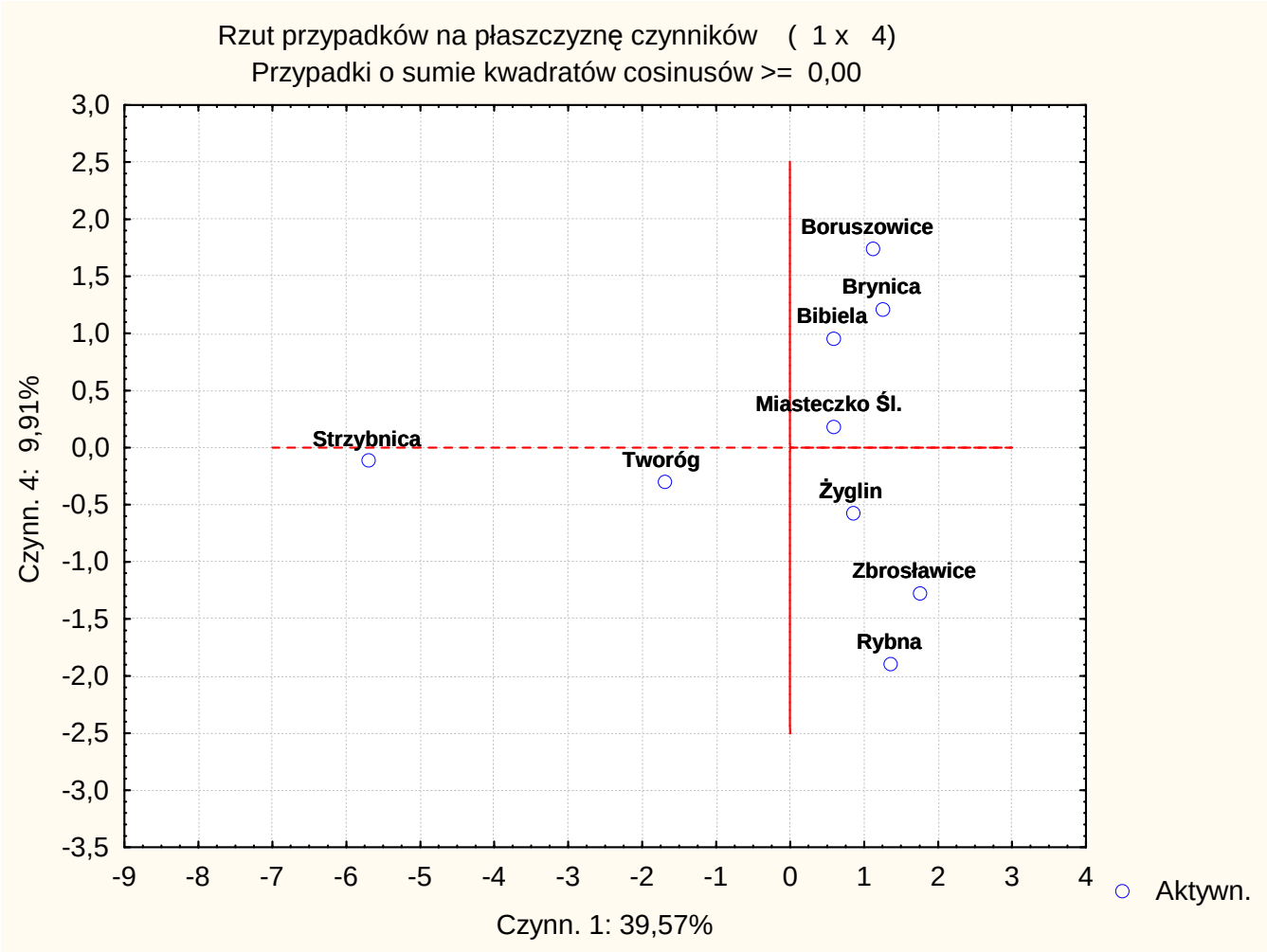
Ryc. 66 Projekcja zmiennych na płaszczyzny zdefiniowane parami osi PCA 1-4



Ryc. 67 Projekcja obiektów na płaszczyzny zdefiniowane następującymi parami osi PCA 1-2



Ryc. 68 Projekcja obiektów na płaszczyzny zdefiniowane następującymi parami osi PCA 1-3



Ryc. 69 Projekcja obiektów na płaszczyzny zdefiniowane następującymi parami osi PCA 1-4