

Journal
of
Elementology

Kwartalnik Polskiego Towarzystwa Magnezologicznego
Quarterly Reports
Issued by the Polish Society for Magnesium Research

**Tom/
Volume 11**

**Numer/
Number 2**

**Czerwiec/
June 2006**

Redakcja /Editorial Staff

Redaktor Naczelny/Editor in-Chief

prof. dr hab. Teresa Wojnowska
Zastępca Redaktora Naczelnego/Deputy Editor in-Chief
prof. dr hab. Józef Koc

Komitet Naukowy/Scientific Board

prof. dr hab. Manfred Anke (Jena, Niemcy), prof. dr hab. Wiesław Bednarek (Lublin),
prof. dr hab. Maria H. Borawska (Białystok), prof. US dr hab. Maria Brzezińska (Szczecin),
prof. dr hab. Jerzy Czaplą (Olsztyn), prof. dr hab. Jan W. Dobrowolski (Kraków),
prof. dr hab. Alfreda Graczyk (Warszawa), prof. dr hab. Witold Grzebisz (Poznań),
prof. dr hab. Jan Karczewski (Białystok), prof. dr Sandor A. Kiss (Szeged, Węgry),
prof. dr hab. med. Tadeusz Koziolec (Szczecin),
prof. dr hab. Andrzej Lewenstam (Turku, Finlandia - Kraków),
dr hab. Magdalena Maj-Żurawska (Warszawa);
André Mazur DVN, PhD (St. Genés Champanelle, Francja),
prof. dr hab. Stanisław Mercik (Warszawa), prof. dr hab. Edward Niedźwiecki (Szczecin),
prof. dr hab. med. Kazimierz Pasternak (Lublin), prof. dr hab. Mikołaj Protasowicki (Szczecin),
prof. dr hab. Franciszek Przała (Olsztyn), prof. dr hab. med. Andrzej Rajewski (Poznań),
prof. dr hab. Zbigniew Rudkowski (Wrocław), dr rer. nat. Mathias Seifert (Dortmund, Niemcy),
prof. dr hab. Maria Soral-Śmietana (Olsztyn), prof. dr hab. med. Lech Walasek (Bydgoszcz),
prof. dr hab. Zofia Zachwieja (Kraków)

Redaktorzy/Co-Editors

prof. dr hab. med. Stefan Bołoczko, prof. dr hab. Józef Szarek,
dr hab. Stanisław Sienkiewicz

Sekretarz Redakcji/Secretary

dr Katarzyna Glińska-Lewczuk

Adres Redakcji/Editorial Office

dr Katarzyna Glińska-Lewczuk
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
Plac Łódzki 2, 10-756 Olsztyn, tel. +48 89 5234349
e-mail: kaga@uwm.edu.pl http://www.uwm.edu.pl/jelementol
Autor strony internetowej: dr inż. Sławomir Krzebietke

**Wydawnictwo dofinansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji
oraz wspierane przez Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie**

Warunki prenumeraty czasopisma:

dla indywidualnych członków PTMag - 40.00 PLN + 0% VAT
dla osób fizycznych - 50.00 + 0% VAT
dla bibliotek i instytucji - 150.00 PLN + 0% VAT + 10.00 PLN za przesyłkę

Wpłaty prosimy kierować na konto UWM w Olsztynie: PKO SA I O/Olsztyn
32124015901111000014525618, z dopiskiem 504-2202-1201

Nakład 300 egz., ark. wyd. 8,2; ark druk. 6,75; pap. offset. kl. III 80 g B-1
Druk: MIRDRUK, 10-080 Olsztyn, ul. Profesorska 9, tel. 857-90-34

Spis treści

Prace oryginalne

D. JADCZAK, A. BŁASZCZUK, E. REKOWSKA – <i>Wpływ stosowanych osłon na zawartość makroelementów w plonie bazylii uprawianej na zbiór pęczkowy</i>	135
D. JADCZAK, M. GRZESZCZUK, E. REKOWSKA – <i>Zawartość makroelementów w świeżych nasionach bobu</i>	143
E. JASTRZĘBSKA, J. KUCHARSKI – <i>Aktywność enzymatyczna gleby zanieczyszczonej popiołem drzewnym</i>	151
J. LESIAK, L. KRÓLICKI – <i>Wpływ czynnika czasu na jakość otrzymywanych obrazów w badaniach scyntygraficznych z użyciem ^{67}Ga</i>	165
E. MAKARSKA, L. RACHOŃ, M. MICHALAK, G. SZUMIŁO – <i>Zawartość makroskładników i β-glukanów w oplewionych i nagoziarnistych odmianach jęczmienia i owsa w przypadku zróżnicowanej ochrony chemicznej</i>	175
B. MAKARSKI, A. ZADURA – <i>Zmiany zawartości składników mineralnych w tkankach indyków otrzymujących dodatek chelatu Cu z lizyną</i>	183
T. PASZKO – <i>Wpływ konkurencji między Cr^{3+} i Cu^{2+} a Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} lub Zn^{2+} na wielkość ich sorpcji oraz desorpcji w glebie płowej wytworzonej z pyłu (haplic luvisols)</i>	191
E. RUSINEK, K. OGNIK, I. SEMBRATOWICZ, J. TRUCHLIŃSKI – <i>Wpływ warunków siedliska na bioakumulację makroelementów oraz pierwiastków śladowych w wybranych owocach z rejonu Lubelszczyzny</i>	199
A. STOLARSKA, K. PRZYBULEWSKA – <i>Zawartość metali w suszach grzybowych</i>	207
B. SZTEKE, R. JĘDRZEJCZAK, W. RĘCZAJSKA – <i>Wpływ niektórych czynników środowiskowych na zawartość metali w truskawkach</i>	213

Praca przeglądowa

L. ROGALSKI – <i>Występowanie związków siarki w atmosferze</i>	223
--	-----

Contents

Original papers

D. JADCZAK, A. BŁASZCZUK, E. REKOWSKA – <i>Effect of covering on the content of macroelements in yield of basil (<i>Ocimum basilicum</i> L.) cultivated for a bunch harvest</i>	135
D. JADCZAK, M. GRZESZCZUK, E. REKOWSKA – <i>Content of macroelements in fresh seeds of faba bean</i>	143
E. JASTRZĘBSKA, J. KUCHARSKI – <i>Activity of enzymes in soil contaminated with wood ash</i>	151
J. LESIAK, L. KRÓLICKI – <i>Influence of time on the image quality in nuclear medicine imaging using ^{67}Ga citrate</i>	165
E. MAKARSKA, L. RACHOŃ, M. MICHALAK, G. SZUMIŁO – <i>Macroelements and β-glucan content in hully and hullless cultivars of barley and oats in relation to chemical protection</i>	175

B. MAKARSKI, A. ZADURA – <i>Changes in the content of mineral components in tissues of turkeys receiving a supplement of Cu chelate with lysine</i>	183
T. PASZKO – <i>Influence of competition between Cr³⁺ and Cu²⁺ with Cd²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ or Zn²⁺ on volume of their sorption and desorption in the top horizon of grey-brown podzolic soil derived from silt (haplic luvisols)</i>	191
E. RUSINEK, K. OGNIEK, I. SEMBRATOWICZ, J. TRUCHLIŃSKI – <i>Influence of habitat conditions on macroelements and trace elements in selected fruits grown in the Lublin region</i>	199
A. STOLARSKA, K. PRZYBULEWSKA – <i>Content of metals in dried mushrooms</i>	207
B. SZTEKE, R. JĘDRZEJCZAK, W. RĘCZAJSKA – <i>Impact of some environmental factors on the content of metals in strawberries</i>	213
 Review paper	
L. ROGALSKI – <i>Transformations of sulfur compounds in the aerosphere</i>	223

Dorota Jadczał, Anna Błaszczuk, Ewa Rełowska

**EFFECT OF COVERING
ON THE CONTENT OF MACROELEMENTS
IN YIELD OF BASIL (*OCIMUM
BASILICUM* L.) CULTIVATED
FOR A BUNCH HARVEST**

Department of Vegetable Cultivation, Agricultural University of Szczecin

INTRODUCTION

The sweet basil (*Ocimum basilicum* L.), the plant originating probably from South Asia (MAZERANT-LESZKOWSKA 1985), was brought to Europe in the 14th century (KILJAŃSKA, MOJKOWSKA 1988). Nowadays, it is cultivated both in tropical zones and in temperate climates of Europe, Asia and both Americas (JADCZAK, GRZESZCZUK 2005). Big producers of basil are Indonesia, Egypt, Morocco, France and Spain (REJEWSKI 1992).

The sweet basil is a herbaceous, annual plant, growing up to a height of about 60 cm (METERA, METERA 1990). There are different cultivars of basil, with leaves of colour from light-green to dark-violet (ECHEVERRY 1990) and with small, white or pink flowers.

The basil is grown from seedlings produced in a greenhouse or from seeds sown directly in a field. Under Poland's weather condition basil cultivation from seedlings yields better effects (JADCZAK, GRZESZCZUK 2005).

The basil has many valuable properties, owing to which it has a wide use in many areas. First of all, the basil is known as a cooking herb (VOLAK et al. 1987), but because of its dia-stolic, carminative, antiphlogistic and antibacterial effects it is used in phytotherapy (JADCZAK, GRZESZCZUK 2005).

Medicinal properties of basil are conditioned by occurrence such biologically active substances as alkaloids, tanning agents, triterpenes, glycosides, saponins, flavonoids, and ethereal oils. These are specific chemical compounds, which show specific influence on a human organism (Kwaśniewska et al. 1955, MIKOŁAJCZYK, WIERZBICKI 1987).

Furthermore, the basil is a rich source of mineral salts, especially copper, zinc, manganese, iron and cobalt salt (in total ca 9.1%) (TYSZYŃSKA-KOWNACKA, STAREK 1984). It has excellent taste and smell, which remain well after freezing or preserving in oil and vinegar (LAUGHIN 1996, HOHENBERG 1998, JADCZAK, GRZESZCZUK 2005).

MATERIAL AND METHODS

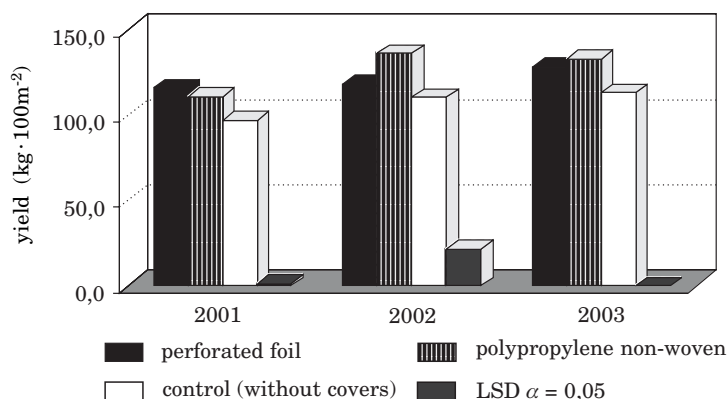
The aim of this experiment was to assess the content of macroelements in the yield of basil cultivated for a bunch harvest. The study was carried out in years 2001-2003 at the Department of Vegetable Cultivation of Agricultural University of Szczecin. The experimental material was basil plants cultivated in a field for a bunch harvest, using perforated and polypropylene unwoven cloth as plant covering. The control object was basil grown without covering. The seeds of basil ($12 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) were sown on 25th April into rows spaced at 20 cm. Directly after sowing covers were placed. They were left on the plants for four weeks. The experiment was established in randomized blocks with four replications. The plot area was 1.92 m^2 ($1.2 \text{ m} \times 1.6 \text{ m}$). Crop management was carried out according to the commonly accepted recommendations for this species. Mineral fertilization was applied before sowing and quantified according to the results of the chemical analysis of the soil. Basil was cultivated on post-bog soil of 3rd class of the soil valuation. A single harvest of basil took place on 12th July in the first year and on 14th July - in the following two years of study. After the harvest, measurements of the following morphological features were taken: plant height, plant diameter, number of leaves, length and width of the leaf blade. Also, the content of dry matter of the raw plant material by means of a drier-weight method was estimated. Furthermore, the content of total nitrogen with Kjeldahl method, phosphorus with colorimetric method, and potassium, sodium and calcium with flame photometry method and magnesium with flame spectrophotometry of atomic absorption method (ASA) were evaluated. The results were subjected to analysis of variance. The means of two years were separated by Tukey's test at $p=0.05$.

RESULTS AND DISCUSSION

The best yield of basil was obtained when plants were grown under polypropylene un-woven cloth cover (Fig. 1). In was only in 2001 that significantly higher marketable yield was harvested from the object where plants were grown under perforated foil, but that was in comparison with the yield obtained from the control object.

Comparison of biometrical characteristics of basil plants during the harvest (Table 1) dem-onstrated that basil grown under polypropylene un-woven cloth was the highest (18.2 cm). Moreover, it was characterized by the biggest plant diameter (13.4 cm) and the largest leaves (5.9 cm long and 3.3 cm wide). ZIOMBRA et al. (2000) claim that covering basil with poly-propylene un-woven cloth has a significant influence on the yielding acceleration, but does not have any effect on the quantity of the herb yield.

Significantly higher amount of dry matter (17.5%) was found in the plants of basil grown on the control plots (without covers). The content of dry matter in the yield of plants covered with perforated foil and polypropylene un-woven cloth was 14.7% (Fig. 2).



	2001	2002	2003
Perforated foil	116.0	118.5	128.5
Polypropylene non-woven	111.0	136.4	133.1
Control (without covers)	97.0	110.6	113.2
LSD $\alpha = 0,05$	1.27	21.7	0

Fig. 1. Marketable yield of basil herb according to the type of cover (kg · 100 m⁻²)

Table 1

The effect of covering on some of biometrical characteristics of basil cultivated for a bunch harvest (average from years 2001–2003)

Type of cover	Height of plant (cm)	Diameter of plant (cm)	Length of leaf (cm)	Width of leaf (cm)
Perforated foil	16.1	12.3	5.6	3.1
Polypropylene unwoven cloth	18.2	13.4	5.9	3.3
Control (without covers)	14.2	12.5	5.6	3.1

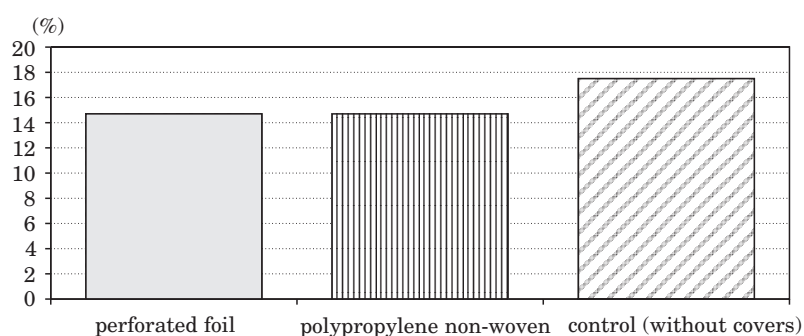


Fig. 2. The content of dry matter in the yield of basil grown for a bunch harvest according to the type of cover (%) (average from years 2001-2002)

The covers used in the trials had a significant influence on the content of macroelements in dry mass of basil yield in each year of the research, except the phosphorus.

In the first year of the study the highest concentration of nitrogen was found in plants harvested from the control plots (3.81% d.m.) and in 2002 – in plants covered with polypropylene unwoven cloth (2.42% d.m.). Respectively, the lowest amount of nitrogen in 2001 was found in plants covered with polypropylene unwoven cloth, and in the following year – in those under perforated foil.

The highest amount of potassium in the first year of the study was found in plants grown without covering (4.55% d.m.), and the lowest - in plants covered with polypropylene un-woven cloth. In the next year the content of potassium was higher in control plants but only in comparison with the basil under perforated foil.

The control plants were characterized by the lowest content of calcium. The highest amount of this macroelement was found in basil grown under perforated foil, respectively 3.13 and 3.80% d.m. in the following years (tab. 2).

Table 2

Macroelement content in the yield of basil grown for a bunch harvest according to the type of cover (% d.m.)

Macroelement	Type of cover	2001	2002	2001-2002
N	perforated foil	3.71 b	2.18 a	2.94
	polypropylene unwoven cloth	2.46 a	2.42 c	2.44
	control (without covers)	3.81 c	2.33 b	3.07
P	perforated foil	0.44 a	0.42 a	0.43
	polypropylene unwoven cloth	0.46 a	0.39 a	0.42
	control (without covers)	0.41 a	0.43 a	0.42
K	perforated foil	4.22 b	2.52 a	3.37
	polypropylene unwoven cloth	3.15 a	2.88 b	3.01
	control (without covers)	4.55 c	2.93 b	3.74
Ca	perforated foil	3.13 c	3.80 b	3.46
	polypropylene unwoven cloth	2.52 b	3.22 a	2.87
	control (without covers)	2.30 a	3.18 a	2.74
Mg	perforated foil	0.36 b	0.19 a	0.27
	polypropylene unwoven cloth	0.35 a	0.16 a	0.25
	control (without covers)	0.41 c	0.15 a	0.28
Na	perforated foil	0.14 b	0.007 a	0.07
	polypropylene unwoven cloth	0.129 a	0.009 a	0.06
	control (without covers)	0.132 a	0.009 a	0.07

Covers used in the experiment did not have a significant effect on the magnesium content in basil harvested in 2002. However, in 2001 the highest amount of this macroelement was found in control plants (0.411% d.m.) and the lowest – in plants covered with polypropylene unwoven cloth (0.35% d.m.) – Table 2.

In the first year of the study covering basil with perforated foil had a significant influence on an increase of sodium content in the plants. In the next year of the experiment there were no significant differences in the sodium content between the plants under different type of covering.

The amounts of mineral compounds assessed in the experiment were considerably higher than those given by RUMIŃSKA 1983 (citation from TÖLGYESI 1965).

CONCLUSIONS

1. The covers tested in the experiment had a significant influence on the yielding of basil plants cultivated for a bunch harvest. The highest yield was obtained when polypropylene unwoven cloth was used.

2. Basil plants grown under polypropylene unwoven cloth were the highest (18.2 cm), had the biggest diameter (13.4 cm) and the largest leaves (5.9 cm long and 3.3 cm wide).

3. Using covers (perforated foil and polypropylene unwoven cloth) caused a decrease of dry matter content in the yield of basil, in comparison with the plants grown without covering.

4. The covers used in the study caused a decrease of nitrogen, potassium, calcium and magnesium in the basil yield, but had not on the sodium content.

REFERENCES

- ECHVERRY O. 1990. *Studies on the growth and phenology of Ocimum basilicum, Ocimum minimum and Ocimum gratissimum*. Universidad Nacional de Colombia.
- HOHENBEG E. 1998. *Zioła lecznicze i przyprawy*. Świat Książki, Warszawa.
- JADCZAK D., GRZESZCZUK M. 2005. *Bazyli*. Panacea 2:28-30.
- KILJAŃSKA J., MOJKOWSKA H. 1988. *Zielnik polski*. Interpress, Warszawa.
- KWAŚNIEWSKA J., SKULIMOWSKI J., TUMIŁOWICZ H. 1955. *Poradnik zbieracza ziół*. PWLiS, Warszawa.
- LAUGHIN A. 1996. *Wszystko o ziołach*. Astrum, Wrocław.
- MAZERANT-LESZKOWSKA A. 1990. *Mała księga ziół*. IWZZ, Warszawa.
- METERA P., METERA D. 1990. *Zioła dla wszystkich*. IWZZ, Warszawa.
- MIKOŁAJCZYK K., WIERZBICKI A. 1987. *Zioła*. LSW, Warszawa.
- REJEWSKI M. 1992. *Rośliny przyprawowe i używki roślinne*. PWRiL, Warszawa.
- RUMIŃSKA A. 1983. *Rośliny lecznicze. Podstawy biologii i agrotechniki*. PWN, Warszawa.
- TÖLGYESI GY. 1965. *Beiträge zum Mineralstoffgehalt einiger Heilpflanzen*. Herba Hung., 4: 181-191.
- TYSZYŃSKA-KOWNACKA D., STAREK T. 1984. *Zioła na działce i w ogródku przydomowym*. Watra, Warszawa.
- VOLAK i in. 1987. *Rośliny lecznicze*. PWRiL, Warszawa.
- ZIOMBRA M., FRASZCZAK B., ŁASZKOWSKA M. 2000. *Wpływ sposobu uprawy i terminu zbioru na plon ziela bazylii*. Ann. UMCS, Lublin, vol. 8, Suppl., 453-458.

**THE EFFECT OF COVERING ON THE CONTENT OF MACROELEMENTS
IN THE YIELD OF BASIL (*OCIMUM BASILICUM* L.)
CULTIVATED FOR A BUNCH HARVEST**

Key words: basil, covers, content of macroelements.

Abstract

The study was carried out in 2002 and 2003. The experimental material was basil plants cultivated in the field for a bunch harvest, using for plant covering perforated foil and polypropylene unwoven cloth. The control object was basil grown without covering.

The covers tested in the experiment had a significant influence on the yielding of basil cultivated for a bunch harvest. The highest yield was obtained when polypropylene unwoven cloth was used.

Basil plants grown under polypropylene unwoven cloth were the highest (18.2 cm), had the biggest diameter (13.4 cm) and the largest leaves (5.9 cm long and 3.3 cm wide). Using covers (perforated foil and polypropylene unwoven cloth) caused a decrease of dry matter content in the yield of basil, in comparison with the plants grown without covering. The covers used in the study caused a decrease of nitrogen, potassium, calcium and magnesium in the basil yield, but did not decrease phosphorus and sodium content.

**WPLYW STOSOWANYCH OSŁON NA ZAWARTOŚĆ MAKROELEMENTÓW
W PLONIE BAZYLI UPRAWIANEJ NA ZBIÓR PĘCZKOWY**

Słowa kluczowe: bazylia, osłony, makroelementy.

Abstrakt

Doświadczenie przeprowadzono w latach 2001-2003 w Katedrze Warzywnictwa Akademii Rolniczej w Szczecinie. Materiał badawczy stanowiła bazylia uprawiana na zbiór pęczkowy z zastosowaniem osłon z folii perforowanej i włókniny polipropylenowej.

Badane w doświadczeniu osłony miały istotny wpływ na plonowanie bazylii. Największy plon otrzymano z zastosowaniem osłony z włókniny polipropylenowej. Bazylia uprawiana pod włókniną polipropylenową były najwyższa (18,2 cm), miała największą średnicę (13,4 cm) oraz największe liście (długości 5,9 cm i szerokości 3,3 cm).

Zastosowane osłony (folia perforowana i włóknina polipropylenowa) wpłynęły na zmniejszenie zawartości suchej masy w plonie bazylii w porównaniu z jej uprawą bez osłon.

Stosowane w doświadczeniu osłony wpłynęły na zmniejszenie w plonie bazylii zawartości azotu, potasu wapnia i magnezu, natomiast nie miały wpływu na zawartość fosforu i sodu w roślinach.

Dorota Jadczyk¹, Monika Grzeszczuk², Ewa Rekowska¹

CONTENT OF MACROELEMENTS IN FRESH SEEDS OF FABA BEAN

¹Department of Vegetable Growing, Agricultural University of Szczecin,
Janosika 8, 71-424 Szczecin, Poland

²Laboratory of Processing and Storage of Plant Raw Material,
Agricultural University of Szczecin, Słowackiego 17, 71-434 Szczecin,
Poland

INTRODUCTION

Though bioelements contribute only to ca 4% of the human body weight, they play an important role in proper physiology of an organism. They sustain suitable level of osmotic pressure. The bioelements are coenzymes of many enzymes. Moreover, they affect activity of the enzymes in dependence on their concentration in the milieu (GÓRNICKA 2003).

The seeds of leguminous vegetables are commonly recognized as a rich source of protein, mineral compounds, free amino acids, organic acids and lipids and possess high nutritive value (KORSZIKOW et al. 1991, JASIŃSKA, KOTECKI 1993, BOROWSKA et al. 1995). Faba bean seeds which are grown for processing should be also characterized by appropriate organoleptic features (ZADERNOWSKI et al. 1994). Therefore, small seed cultivars are suitable for food processing industry.

The aim of the study was to estimate the content of macroelements in small (Orlik, Jupiter, Nowo) and large seed (Bachus, Basta, Windsor Biały) cultivars of faba bean.

MATERIAL AND METHODS

The experiment was carried out in 2002 and 2003. The fresh seeds of new Polish faba bean cultivars: Bachus, Basta, Orlik, Jupiter and Nowo were tested. The control cultivar was Windsor Biały. The seeds of faba bean were sown on 9th April in the first year of study and on 15th April 5 in the second year, at a distance of 40 cm between rows and at 20 cm in the row. Cluster sowing was applied - two seeds sown at a depth of 10 cm. The experiment was established in randomized blocks with four replications. The plot area was 2.88 m² (1.8×1.6 m). Crop management was carried out according to the commonly accepted recommendations for this species. Mineral fertilization was quantified according to the results of the chemical analysis of the soil. Faba bean was cultivated on post-bog soil of 3rd class of the soil valuation. Within the cultivation treatments of plants, the weeding, irrigation and spraying (Dithane M-45 and Decis 2.5 ES) to protect the plants against diseases and pests (mainly against faba bean rust and bean aphid) were done. A single harvest of faba bean pods took place at their milk maturity phase, on 9th July in the first year and on 6th July – in the next one. After the harvest, the content of dry matter of the fresh faba bean seeds by means of a drier-weight method was estimated. Furthermore, the content of total nitrogen with Kjeldahl method, phosphorus with colorimetric method, and potassium, sodium, calcium and magnesium with flame photometry was evaluated. The results were subjected to an analysis of variance. The means of two years were separated by Tukey's test at $p=0.05$.

RESULTS AND DISCUSSION

On the basis of the study, it was proved that there were significant differences in the dry matter content between the tested cultivars (Fig. 1). Small seed cultivars Orlik and Jupiter contained the most dry matter, 22.76 and 21.85%, respectively. The least dry matter was found in seeds of cv. Nowo (12.04%). The content of dry matter in large seed cultivars was on average 15.35% for cultivar Bachus, 17.19% for cv. Basta and 17.33% for cv. Windsor Biały. It was proved that these differences were significant. According to LISIEWSKA and KMIECIK (1985) the dry matter content is an important factor which describes maturity of faba bean seeds. For processing maturity the amount of dry matter should be 30-35%. BOROWSKA et al. (1999) observed that dry matter content depended on the term of harvest. Moreover, higher concentration of dry matter was determined by those authors in small seed cultivars of faba bean.

There were significant differences in nitrogen, phosphorus, potassium, calcium and magnesium in the seeds of the tested cultivars (Table 1).

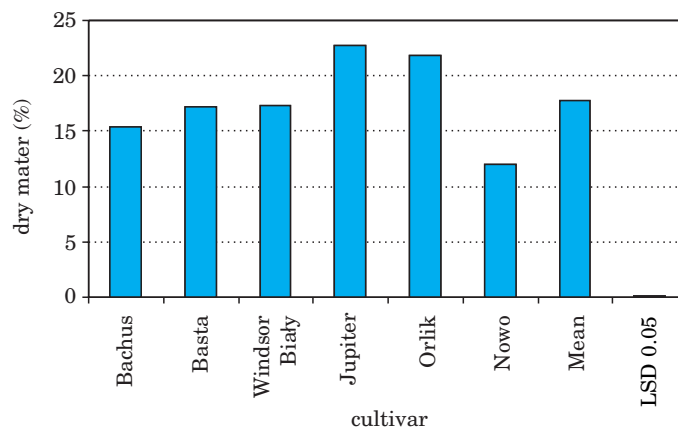


Fig. 1. The content of dry matter in fresh seeds of faba bean (mean in 2002-2003)

The highest content of total nitrogen (mean in 2002–2003) was found in seeds of cultivar Nowo (15.63% d.m.). Seeds of cultivar Bachus contained less of nitrogen (13.12% d.m.) in comparison with cv. Nowo, while seeds of cv. Orlik were characterized by the lowest content of nitrogen (11.65%), in comparison with all the cultivars tested in the experiment. Cultivars Jupiter, Nowo, Bachus and Orlik contained the highest amount of phosphorus. Significantly smaller content of this macroelement was found in seeds of cv. Basta and Windsor Biały (0.76 and 0.75% d.m., respectively). These results are comparable to those given by BOROWSKA et al. (1999). However, those authors observed higher level of phosphorus for large seed cultivars, which was not revealed in the present work.

The compared faba bean cultivars showed a varied level of potassium. The highest content of this macroelement was found in cultivar Nowo seeds (2.31% d.m.) and the lowest in Orlik seeds (1.83% d.m.). The present results are similar to those reported by BOROWSKA et al. (1999). Of the investigated cultivars, Windsor Biały had the highest content of calcium. The differences in the magnesium content were statistically proven only in 2003 and for the means in 2002-2003. Small seed cultivars of faba bean: Nowo, Jupiter and Orlik contained significantly higher amounts of magnesium (0.15, 0.12, 0.11% d.m., respectively) in comparison with large seed cultivars: Basta, Bachus and Windsor Biały (0.10% d.m.). Similar results were obtained by BOROWSKA et al. (1999).

The Ca:Mg ratio in seeds of faba bean is shown in Table 2. Proper ion proportions between calcium and magnesium in plant food are very important to sustain a suitable organism metabolism. Too wide ratios of calcium and magnesium ions (>3) might show that there is not enough magnesium content in the food (CZAPLA, NOWAK 1995, WRÓBEL, MARSKA 1998). In the con-

Table 1

The content of macroelements in fresh seeds of faba bean

Macro-elements	Years	Cultivar						LSD $_{\alpha=0.05}$
		Bachus	Basta	Windsor Biały	Orlik	Jupiter	Nowo	
N	2002	7.08	6.01	6.69	5.60	6.41	7.49	0.32
	2003	19.16	19.21	17.94	17.70	18.33	23.77	0.68
	2002-2003	13.12	12.61	12.32	11.65	12.37	15.63	0.31
P	2002	0.88	0.83	0.81	0.87	0.90	0.83	0.01
	2003	0.71	0.69	0.68	0.71	0.74	0.79	0.08
	2002-2003	0.80	0.76	0.75	0.79	0.82	0.81	0.03
K	2002	2.14	2.04	2.02	1.76	2.00	2.16	0.09
	2003	2.06	2.08	1.98	1.90	1.95	2.47	0.17
	2002-2003	2.10	2.06	2.00	1.83	1.98	2.31	0.08
Ca	2002	0.34	0.36	0.46	0.34	0.40	0.40	0.09
	2003	0.14	0.10	0.09	0.14	0.10	0.13	0.07
	2002-2003	0.24	0.23	0.28	0.24	0.25	0.27	0.04
Mg	2002	0.15	0.15	0.14	0.16	0.15	0.15	n.s.
	2003	0.05	0.06	0.06	0.06	0.08	0.16	0.09
	2002-2003	0.10	0.10	0.10	0.11	0.12	0.15	0.04
Na	2002	0.009	0.010	0.085	0.007	0.008	0.007	0.003
	2003	0.004	0.007	0.007	0.006	0.005	0.007	0.001
	2002-2003	0.006	0.009	0.008	0.007	0.006	0.007	n.s.

n.s. – non significant differences

Table 2

Ca:Mg ratio in faba bean seeds

Cultivar	2002	2003	2002-2003
Bachus	2.31	2.80	2.55
Basta	2.47	1.68	2.07
Windsor Biały	3.40	1.75	2.57
Orlik	2.19	2.33	2.26
Jupiter	2.67	1.28	1.97
Nowo	2.86	0.84	1.85
LSD $_{\alpha=0.05}$	r.n.	r.n.	r.n.

Table 3

K:(Ca+Mg) ratio in faba bean seeds

Cultivar	2002	2003	2002-2003
Bachus	4.37	10.94	7.65
Basta	4.05	13.22	8.63
Windsor Biały	3.39	13.27	8.33
Orlik	3.56	9.51	6.53
Jupiter	3.63	10.83	7.23
Nowo	3.85	8.59	6.22
LSD $\alpha=0.05$	0.84	6.18	n.s.

n.s. - non significant differences

ducted experiment the Ca:Mg ratio varied from 1.85 to 2.57. However, no cultivar-specific influence was determined. Except the content of macro- and microelements in food, a proper ion ratio between potassium and divalent cations of calcium and magnesium is another very important characteristic. According to WRÓBEL, MARSKA (1998) this ratio should be about 1.62. KOTOWSKA and WYBIERALSKI (1999) suggest that regular use of NPK fertilizers makes soil pH lower, which makes it more difficult for plants to take up nutrients. In the pre-sent experiment this ratio was much higher – on average varying from 6.22 to 8.63 and there was no effect of a cultivar.

CONCLUSIONS

1. The examined faba bean cultivars differed significantly in dry matter content. Two small seed cultivars: Orlik and Jupiter and a large seed cv. Bachus showed the biggest amount of dry matter.

2. The cultivars tested in the experiment were characterized by a high amount of macroelements. The biggest content of nitrogen, potassium and magnesium was found in Nowo seeds, phosphorus in Jupiter seeds and calcium in Windsor Biały.

3. There were no significant differences found between the compared cultivars in the sodium content.

4. The seeds of faba bean of all the cultivars had a very favourable Ca:Mg ratio.

REFERENCES

- BOROWSKA J., ZADERNOWSKI R., MARKIEWICZ K., PIERZYNOWSKA-KORNIAN G., KOZIKOWSKI W., ŚWIĘCICKI W. 1995. *Nowe odmiany grochu – ich wartość technologiczna i odżywcza. Cz.1. Wartość odżywcza nasion odmian uprawnych i form kolekcjonerskich grochu.* Acta Acad. Agricult. Tech. Olst. Technol. Aliment., 28: 225-238.
- BOROWSKA J., ZADERNOWSKI R., MARKIEWICZ K., WIERZBICKA B. 1999. *Zmiany zawartości składników mineralnych podczas dojrzewania nasion bobu.* Biul. Magnezol., 4(1):27-31.
- CZAPLA J., NOWAK A.G. 1995. *Plonowanie i jakość roślin w warunkach zróżnicowanego żywienia potasem, sodem, wapniem i magnezem.* Acta Acad. Agricult. Tech. Olst. Agricult., 61: 101-107.
- GÓRNICKA J. 2003. *Apteka natury.* Agencja Wyd. Jerzy Mostowski, Raszyn.
- JASIŃSKA Z., KOTECKI A. 1993. *Rośliny strączkowe.* PWN, Warszawa.
- KORSZIKOW B.M., MAKAROWA G.W., NALETKO N.L., PAWLIJ A.I. 1991. *Lecznicze właściwości roślin uprawnych.* PWRiL, Warszawa.
- KOTOWSKA J., WYBIERALSKI J. 1999. *Kształtowanie się stosunków ilościowych między K, Ca i Mg w glebie oraz roślinach.* Biul. Magnezol., 4(1): 104-110.
- LISIEWSKA Z., KMIECIK W. 1985. *Wpływ stopnia dojrzałości nasion bobu na ich przydatność do produkcji konserw apertyzowanych i mrożonych.* Biul. Warz., 278: 225-238.
- WRÓBEL J., MARSKA E. 1998. *Wpływ nawozu dolomitowego na koncentrację wapnia, magnezu i potasu w liściach oraz strąkach dwóch odmian fasoli szparagowej jako wskaźnik jej wartości biologicznej.* Biul. Magnezol. 3(4): 199-205.
- ZADERNOWSKI R., BOROWSKA J., MARKIEWICZ K., KAWECKI Z. 1994. *Nowe odmiany bobu - ich trwałość technologiczna i odżywcza. Cz. II. Wartość odżywcza nasion bobu w stadium przydatności technologicznej.* Acta Acad. Agricult. Tech. Olst., Agricult., 26: 81-88.

CONTENT OF MACROELEMENTS IN FRESH SEEDS OF FABA BEAN

Key words: faba bean, cultivars, content of macroelements.

Abstract

The experiment was carried out in 2002 and 2003. The fresh seeds of new Polish faba bean cultivars: Bachus, Basta, Orlik, Jupiter and Nowo were tested. The control cultivar was Windsor Biały. The examined faba bean cultivars differed significantly in dry matter content. Two small seed cultivars: Orlik and Jupiter and one large seed cultivar Bachus showed the highest amount of dry matter. The cultivars tested in the experiment were characterized by a high amount of macroelements. The biggest content of nitrogen, potassium and magnesium was found in Nowo seeds, phosphorus in Jupiter seeds and calcium in Windsor Biały. There were no significant differences found between the compared cultivars in the sodium content. The seeds of faba bean of all the cultivars had a very favourable Ca:Mg ratio.

ZAWARTOŚĆ MAKROELEMENTÓW W ŚWIEŻYCH NASIONACH BOBU

Słowa kluczowe: bób, odmiany, zawartość makroelementów.

Abstrakt

Doświadczenie przeprowadzono w latach 2002-2003. Materiał badawczy stanowiły świeże nasiona najnowszych polskich odmian bobu: Bachus, Basta, Orlik, Jupiter i Nowo. Odmianą kontrolną był Windsor Biały.

Spośród badanych w doświadczeniu odmian bobu największą zawartość suchej masy miały 2 odmiany drobnonasienne Orlik i Jupiter oraz odmiana grubonasienna Bachus.

W badanych odmianach bobu wykazano dużą zawartość makroelementów. Odmiana Nowo odznaczała się największą zawartością azotu ogólnego, potasu i magnezu. Najwięcej fosforu zawierały nasiona odmiany Jupiter, a wapnia – nasiona odmiany Windsor Biały. Nie stwierdzono istotnej różnicy w zawartości sodu w zależności od odmiany bobu. W nasionach bobu były korzystne proporcje Ca:Mg, niezależnie od odmiany.

Ewa Jastrzębska, Jan Kucharski

AKTYWNOŚĆ ENZYMATYCZNA GLEBY ZANIECZYSZCZONEJ POPIOŁEM DRZEWNYM

**Katedra Mikrobiologii
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie**

WSTĘP

Popioły lotne powstające w wyniku spalania naturalnych kopalin, takich jak węgiel kamienny i węgiel brunatny, od lat stanowiły potencjalne źródło zanieczyszczenia środowiska naturalnego. Coraz większą uwagę przywiązuje się do wykorzystywania jako źródeł energii surowców odnawialnych, takich jak słoma i drewno (KALEMBASA i in. 2005, NOWAK, SEKRET 2001). Spalanie biomasy ogranicza emisję do atmosfery CO₂, SO₂ i NO_x, przyczynia się do ograniczenia wykorzystania kopalin oraz redukcji zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi obecnymi w popiele z węgla kamiennego (RAI i in. 2000), co powinno prowadzić do poprawy stanu środowiska naturalnego (NOWAK, SEKRET 2001).

Popiół drzewny jest bogaty w takie pierwiastki jak Ca, Mg, P, K i Na, ale ubogi w N. Zawiera także wiele mikroelementów, w tym zarówno niezbędnych do życia roślin, jak i metali ciężkich (DEMEYER i in. 2001, YRJÄLÄ i in. 2004, ZIMMERMANN, FREY 2002). Zawartość Cr, Cd, Cu, Ni czy Pb w popiele drzewnym jest zróżnicowana w zależności od rodzaju drewna i miejsca jego pozyskiwania. Jest jednak znacznie niższa niż w popiołach powstałych po spalaniu węgla kamiennego.

Ze względu na wysokie pH popiołu drzewnego i jego skład chemiczny, od lat trwają badania nad jego wykorzystaniem w rolnictwie i leśnictwie (DEMEYER i in. 2001, ZIMMERMANN, FREY 2002). Rosnąca tendencja do zastępowania paliw kopalnych biopaliwami będzie miała wpływ na zwiększoną produkcję popiołów. Ich składowanie i nieracjonalne wykorzystanie w rolnictwie może skutkować zanieczyszczeniem środowiska.

Popiół drzewny alkalizuje glebę, zwiększa pojemność wymienną i stopień wysycenia kationami zasadowymi (ARVIDSSON, LUNDKVIST 2003, PARK i in. 2005). Wpływa na mikroorganizmy glebowe, zmniejszając lub zwiększając ich biomasę, w zależności od typu gleby i jej właściwości fizykochemicznych (BÄATH i in. 1995, DEMEYER i in. 2001, GLASER i in. 2002, ZIMMERMANN, FREY 2002). Niewiele jest badań dotyczących oddziaływania popiołu drzewnego na aktywność enzymatyczną gleby (BOERNER, BRINKMAN 2003, BOERNER i in. 2005, OLSZOWSKA 2002), a te istniejące dotyczą przede wszystkim wpływu pożaru na enzymy glebowe. Celem podjętych badań było określenie wpływu węgla drzewnego na aktywność enzymatyczną gleby oraz plonowanie jęczmienia jarego.

MATERIAŁ I METODY

Doświadczenie przeprowadzono w hali wegetacyjnej (w czterech powtórzeniach) na próbkach gleby brunatnej typowej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego lekkiego, pobranej z poziomu ornopróchnicznego (0–20 cm). Gleba ta charakteryzowała się następującymi parametrami: pH_{KCl} – 5,6, kwasowość hydrolityczna – $16,9 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby, suma zasadowych kationów wymiennych – $70,5 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby, pojemność wymienna – $87,4 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby, stopień wysycenia gleb kationami zasadowymi – 80,69%, zawartość węgla organicznego – $8,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby. Czynniki zmiennymi w doświadczeniu były:

- 1) rodzaj popiołu drzewnego: ze zrębków drzewnych sosnowych (pH_{KCl} 13,8) i ze zrębków drewna mieszanego (pH_{KCl} 10,6);
- 2) dawka popiołu w $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$: 0, 25, 50, 100 i 200;
- 3) dawka azotu w postaci mocznika: 100 i 200 mg N kg^{-1} gleby;
- 4) sposób użytkowania gleby: gleba nieobsiana i gleba obsiana jęczmieniem jarym odmiany Rabel.

Przed napełnieniem wazonów polietylenowych glebą, każdą jej próbkę o masie 3,2 kg wymieszano z popiołem oraz mocznikiem. W odpowiednich obiektach wysiano jęczmień jary (15 roślin w jednym wazonie). Przez cały okres doświadczenia utrzymywano stałą wilgotność gleby na poziomie 60% maksymalnej pojemności wodnej.

Jęczmień jary zebrano w 61. dniu trwania doświadczenia (w fazie kwitnienia) i określono jego plon. Tego samego dnia pobrano próbki gleby, w któ-

rych oznaczono aktywność: dehydrogenaz [Deh] – metodą Lenharda w modyfikacji CASIDY i in. (1964), ureazy [Ure] metodą Gorina i Ching Changa (1966), fosfatazy kwaśnej [Pac] i alkalicznej [Pal] metodą Tabatabai i Bremnera (1969). Wyznaczono także biochemiczny wskaźnik żyzności gleby (M_w) korzystając ze wzoru:

$$M_w = (\text{Ure} \cdot 10^{-1} + \text{Deh} + \text{Pac} + \text{Pal}) \cdot \%C \text{ (KUCHARSKI 1997)}$$

Wyniki opracowano statystycznie przy pomocy pakietu Statistica (StatSoft, Inc...2003), posługując się wielokrotnym testem rozstępu Duncana, stosując 3- i 4-czynnikową analizę wariancji. Obliczono także współczynniki korelacji między aktywnością enzymów glebowych i biochemicznym wskaźnikiem żyzności gleby (M_w) a dawką popiołów, plonem jęczmienia jarego, liczebnością drobnoustrojów glebowych i zawartością składników mineralnych w popiele drzewnym. Skład chemiczny stosowanych popiołów oraz ich wpływ na właściwości fizykochemiczne gleby i liczebność drobnoustrojów przedstawiono w pracy KUCHARSKIEGO, JASTRZĘBSKIEJ (2005).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W przeprowadzonym doświadczeniu popiół drzewny, zarówno sosnowy, jak i z drzew mieszanych, istotnie modyfikował aktywność enzymatyczną gleby. Czułym indykatorem zmian środowiska glebowego wywołanych zanieczyszczeniem popiołem drzewnym okazały się dehydrogenazy (tab. 1). Ich aktywność znacznie malała pod wpływem zwiększających się dawek popiołów, przy czym silniej oddziaływał popiół z drzew mieszanych, w porównaniu z popiołem sosnowym.

Inaczej reagowała ureaza (tab. 2). Zarówno popiół sosnowy, jak i popiół z drzew mieszanych stymulowały jej aktywność, ale siła pozytywnego oddziaływania każdego z nich była różna. Średnio, abstrahując od poziomu nawożenia gleby azotem oraz sposobu użytkowania gleby, poszczególne dawki popiołu sosnowego (25, 50, 100 i 200 mg·kg⁻¹) stymulowały aktywność ureazy 3,2-, 4,3-, 3,3 i 2,8-krotnie, natomiast popiołu z drzew mieszanych odpowiednio 3,6-, 2,4-, 1,3- i 1,1-krotnie.

Podobnie jak ureaza, na zanieczyszczenie gleby popiołem drzewnym reagowała fosfataza alkaliczna (tab. 3). Aktywność fosfatazy kwaśnej natomiast, była ujemnie skorelowana z dawką popiołu (tab. 4, 5). Również w tym przypadku silniejszym inhibitorem aktywności enzymatycznej okazał się popiół z drzew mieszanych.

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że na aktywność enzymatyczną gleby, szczególnie dehydrogenaz i ureazy, miały wpływ także poziom nawożenia gleby azotem oraz sposób jej użytkowania. Aktywność dehydrogenaz była istotnie wyższa w glebie obficie nawożonej (200 mg N·kg⁻¹), niezależnie od rodzaju stosowanego popiołu drzewnego i uprawy jęczmienia jarego. Zwięk-

Tabela 1
Table 1

Aktywność dehydrogenaz w glebie zanieczyszczonej popiołem drzewnym
($\text{cm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{s.m.} \cdot \text{d}^{-1}$)
Activity of dehydrogenases in the soil contaminated with wood ash
($\text{cm}^3 \text{H}_2 \cdot \text{kg}^{-1} \text{d.m.} \cdot \text{d}^{-1}$)

Dawka popiołu Dose of ash ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Sposób użytkowania gleby – Soil utilisation			
	gleba obsiana – sown soil		gleba nieobsiana – unsown soil	
	dawka N (mg) – dose N (mg)			
	100	200	100	200
Popiół z sosny – Ash from pine				
0.0	15.14	10.42	4.19	3.26
25.0	13.60	8.04	5.80	4.79
50.0	5.62	5.50	3.74	3.59
100.0	4.29	3.95	2.04	2.26
200.0	2.81	2.24	1.65	1.50
Popiół z drzew mieszanych – Ash from mixed trees				
0.0	15.14	10.42	4.19	3.26
25.0	5.09	5.74	4.26	2.47
50.0	3.66	2.75	2.44	1.73
100.0	2.18	1.62	1.75	1.56
200.0	1.09	0.78	1.38	0.80
NIR-LSD _{0.01}	a = 0.14, b = 0.23, c = 0.14, d = 0.14, axb = 0.32, axc = 0.21, axd = 0.21, bxc = 0.32, bxd = 0.32, cxd = 0.21, axbxc = 0.46, axbxd = 0.46, axcxd = 0.29, bxcxd = 0.46, axbxcxd = 0.65			

NIR_{0.01} dla – LSD_{0.01} for: a – rodzaju popiołu – kind of ash, b – dawki popiołu – dose of ash,
c – dawki azotu – dose of N, d – sposobu użytkowania gleby – kind of soil utilisation

szone nawożenie azotem stymulowało także aktywność ureazy w glebie obsianej oraz fosfatazy kwaśnej w glebie zanieczyszczonej popiołem sosnowym. Zdecydowanie wyższa była także aktywność dehydrogenaz i ureazy w glebie obsianej jęczmieniem jarym w porównaniu z glebą nieobsianą, ale niższa aktywność fosfatazy kwaśnej.

Zanieczyszczenie gleby popiołem drzewnym znalazło swoje odzwierciedlenie w wartościach biochemicznego wskaźnika żyzności gleby (tab. 6), który był ujemnie skorelowany z dawką popiołów (tab. 5). Zdecydowanie niższe wartości osiągał on w glebie zanieczyszczonej popiołem z drzew mieszanych niż popiołem sosnowym, a także w glebie nieobsianej niż obsianej jęczmieniem jarym.

Plon jęczmienia jarego obniżał się wraz ze wzrastającą dawką każdego ze stosowanych popiołów (rys. 1), co jest widoczne szczególnie w obiektach

Tabela 2

Table 2

Aktywność ureazy w glebie zanieczyszczonej popiołem drzewnym ($\text{mg N-NH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.} \cdot \text{h}^{-1}$)
 Activity of urease in the soil contaminated with wood ash ($\text{mg N-NH}_4 \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.} \cdot \text{h}^{-1}$)

Dawka popiołu Dose of ash ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Sposób użytkowania gleby – Soil utilisation			
	gleba obsiana – sown soil		gleba nieobsiana – unsown soil	
	dawka N (mg) – dose N (mg)			
	100	200	100	200
Popiół z sosny – Ash from pine				
0.0	9.18	14.85	5.90	3.68
25.0	35.17	37.80	17.87	15.78
50.0	48.07	50.31	25.08	21.21
100.0	31.40	32.84	25.27	20.79
200.0	26.53	26.83	22.91	17.49
Popiół z drzew mieszanych – Ash from mixed trees				
0.0	9.18	14.85	5.90	3.68
25.0	36.37	37.77	24.10	24.34
50.0	19.86	23.65	20.93	15.56
100.0	8.61	14.56	11.60	10.66
200.0	9.42	13.30	7.51	7.68
NIR-LSD _{0.01}	a = 0.38, b = 0.61, c = n.s., d = 0.38, axb = 0.86, axc = 0.54, axd = 0.54, bxc = 0.86, bxd = 0.86, cxd = 0.54, axbxc = 1.21, axbxd = 1.21, axcxd = 0.77, bxcxd = 1.21, axbxcxd = 1.72			

NIR_{0.01} dla – LSD_{0.01} for: a – rodzaju popiołu – kind of ash, b – dawki popiołu – dose of ash, c – dawki azotu – dose of N, d – sposobu użytkowania gleby – soil utilisation, axb, axc, axd, bxc, bxd, cxd, axbxc, axbxd, axcxd, bxcxd, axbxcxd – interakcji czynników – interaction between factors), n.s. – różnice nieistotne – non-significant difference

obficiej nawożonych mocznikiem ($200 \text{ mg N} \cdot \text{kg}^{-1}$). Szczególnie negatywnie oddziaływały na rośliny wysokie dawki popiołu z drzew mieszanych (100 i $200 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$), powodując osłabienie vegetacji oraz żółknięcie i zamieranie roślin we wczesnych etapach ich rozwoju.

Niewiele jest badań (PARK i in. 2005) dotyczących wpływu popiołu drzewnego na plonowanie roślin. Wyżej wymienieni autorzy nie stwierdzili znaczącego wpływu popiołu drzewnego stosowanego w ilości 10 i $20 \text{ Mg} \cdot \text{ha}^{-1}$ na wzrost i biomasa wierzby.

Tak zróżnicowane oddziaływanie popiołu sosnowego i popiołu z drzew mieszanych na aktywność enzymatyczną gleby oraz plonowanie jęczmienia jarego mogło być, prawdopodobnie, spowodowane składem chemicznym popiołów oraz ich właściwościami fizykochemicznymi. Jak wskazują wyniki

Tabela 3
Table 3

Aktywność fosfatazy alkalicznej w glebie zanieczyszczonej popiołem drzewnym
(mmol PNP·kg⁻¹ s.m.·h⁻¹)
Activity of alkaline phosphatase in the soil contaminated with wood ash
(mmol PNP·kg⁻¹ d.m.·h⁻¹)

Dawka popiołu Dose of ash (g·kg ⁻¹)	Sposób użytkowania gleby– Soil utilisation			
	gleba obsiana – sown soil		gleba nieobsiana – unsown soil	
	dawka N (mg) – dose N (mg)			
	100	200	100	200
Popiół z sosny – Ash from pine				
0.0	1.01	0.96	0.43	0.42
25.0	1.06	1.14	1.06	1.01
50.0	1.05	1.15	1.10	1.18
100.0	1.04	1.25	1.26	1.31
200.0	1.05	0.96	1.08	0.87
Popiół z drzew mieszanych – Ash from mixed trees				
0.0	1.01	0.96	0.43	0.42
25.0	1.03	1.65	1.11	1.27
50.0	1.02	1.30	1.23	1.45
100.0	0.86	0.84	1.33	1.26
200.0	0.88	0.47	0.88	0.63
NIR-LSD _{0.01}	a = n.s., b = 0.04, c = n.s., d = 0.04, axb = 0.10, axc = n.s., axd = 0.06, bxc = 0.10, bxd = 0.10, cxd = n.ist., axbxc = 0.14, axbxd = 0.14, axcxd = n.s., bxcxd = 0.09, axbxcxd = n.s.			

*objaśnienia pod tabelą 1 i 2 – explanations under Table 1 and 2

badan, KUCHARSKIEGO i JASTRZEBSKIEJ (2005), zanieczyszczenie gleby popiołem spowodowało jej alkalizację, tym większą, im wyższa była dawka popiołu. Oba popioły były także zasobne w K, Mg, Ca, Mn, Cd, Cu, Ni i Pb, a popiół z drzew mieszany odznaczał się większą niż popiół sosnowy zawartością Cr, Cd i Mn.

O składzie chemicznym i właściwościach fizykochemicznych popiołu decydują takie czynniki, jak: gatunek drzewa i jego wiek, sposób spalania pozyskanego drewna, a także udział procentowy w spalonym materiale drewna, kory i liści oraz ewentualny dodatek innych składników, np. torfu (ARVIDSSON i in. 2002, DEMEYER i in. 2001, KRUTUL, SIWIEC 1995, ZIMMERMANN, FREY 2002). Decyduje to o zróżnicowanym pH popiołu drzewnego oraz o zmiennej zawartości poszczególnych pierwiastków, w tym metali ciężkich (STEENARI in. 1999, YRJÄLÄ i in. 2004). O negatywnym oddziaływa-

Tabela 4
Table 4

Aktywność fosfatazy kwaśnej w glebie zanieczyszczonej popiołem drzewnym
(mmol PNP · kg⁻¹ s.m. · h⁻¹)
Activity of acid phosphatase in the soil contaminated with wood ash
(mmol PNP · kg⁻¹ d.m. · h⁻¹)

Dawka popiołu Dose of ash (g · kg ⁻¹)	Sposób użytkowania gleby – Soil utilisation			
	gleba obsiana – sown soil		gleba nieobsiana – unsown soil	
	dawka N (mg) – dose N (mg)			
	100	200	100	200
Popiół z sosny – Ash from pine				
0.0	2.66	2.69	2.56	2.73
25.0	1.27	1.34	1.71	1.66
50.0	1.04	1.17	1.07	1.11
100.0	0.98	1.10	0.96	1.26
200.0	0.79	0.78	0.89	0.87
Popiół z drzew mieszanych – Ash from mixed trees				
0.0	2.66	2.69	2.56	2.73
25.0	0.94	0.96	0.98	1.14
50.0	0.89	0.78	0.85	0.85
100.0	0.78	0.51	0.79	0.83
200.0	0.57	0.47	0.50	0.53
NIR-LSD _{0.01}	a = 0.03, b = 0.05, c = 0.03, d = 0.03, axb = 0.07, axc = 0.05, axd = n.s., bxc = 0.07, bxd = 0.07, cxd = 0.06, axbxc = 0.11, axbxd = 0.11, axcxd = 0.07, bxcxd = 0.11, axbxcxd = n.s.			

*objaśnienia pod tabelą 1 i 2 – explanations under Table 1 and 2

niu chromu i kadmu na aktywność dehydrogenaz i ureazy oraz na plonowanie jęczmienia jarego i bobiku donoszą WYSZKOWSKA i KUCHARSKI (2004), oraz WYSZKOWSKA i in. (2004). W badaniach tych autorów enzymami najmniej wrażliwymi za zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi okazały się fosfatazy.

Aktywność enzymatyczna gleby jest czułym wskaźnikiem zmian zachodzących w środowisku (DICK i in. 2000, KUCHARSKI 1997, TRASAR-CEPEDA i in. 1998). Ponieważ enzymy glebowe są produkowane przez bakterie, korzenie roślin i faunę glebową, negatywne oddziaływanie ksenobiotyków na rośliny i drobnoustroje powinno prowadzić do zmian w aktywności biochemicznej gleby (KUCHARSKI 1997).

O zależności między aktywnością enzymatyczną gleby a drobnoustrojami, plonowaniem jęczmienia jarego oraz dawką i składem chemicznym

Tabela 5
Table 5

Współczynniki korelacji między biochemicznym wskaźnikiem żyzności gleby i aktywnością enzymów glebowych a plonem jęczmienia jarego, liczebnością drobnoustrojów glebowych i zawartością pierwiastków w popiołach ($N = 160$)
Correlation coefficients between biochemical soil fertility index and activity of soil enzymes and spring barley yield, number of microorganisms and content of mineral constituents in ashes ($N = 160$)

Zmienna – Variable	M_w	Deh	Ure	Pal	Pac
Plon – Yield	0.79	0.66	0.40	0.39	0.60
Olig	n.s.	n.s.	0.68	0.73	n.s.
Oligp	-0.83	-0.63	-0.48	n.s.	-0.55
Cop	-0.58	-0.77	n.s.	n.s.	-0.72
Copp	-0.82	-0.61	-0.48	-0.35	-0.52
Cel	0.62	0.90	-0.36	n.s.	0.89
Art	n.s.	n.s.	0.33	0.35	n.s.
Act	-0.56	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.
Fun	-0.75	-0.58	-0.37	-0.45	-0.53
Dawka popiołu Dose of ash	-0.39	-0.66	n.s.	n.s.	-0.83
Corg	n.s.	-0.28	0.65	0.45	-0.63
N	0.30	n.s.	0.64	0.38	-0.46
K	n.s.	-0.39	0.63	0.50	-0.78
Mg	n.s.	-0.48	0.56	0.53	-0.89
P	n.s.	-0.40	0.62	0.51	-0.79
Ca	n.s.	-0.52	0.52	0.53	-0.93
Na	n.s.	-0.49	0.55	0.53	-0.91
Fe	n.s.	-0.42	0.61	0.51	-0.82
Zn	n.s.	-0.27	0.65	0.44	-0.61
Mn	-0.41	-0.57	0.33	0.48	-0.95
Cd	-0.49	-0.57	0.23	0.44	-0.91
Cr	-0.36	-0.57	0.39	0.50	-0.96
Cu	n.s.	-0.47	0.57	0.53	-0.88
Ni	n.s.	-0.51	0.52	0.53	-0.92
Pb	n.s.	-0.36	0.64	0.65	-0.74
Hg	0.24	-0.23	0.65	0.42	-0.55
As	n.s.	-0.52	0.52	0.53	-0.93

Wyniki istotne statystycznie dla $p=0.01$ – Results statistically significant at $p=0.01$

Tabela 6
Table 6

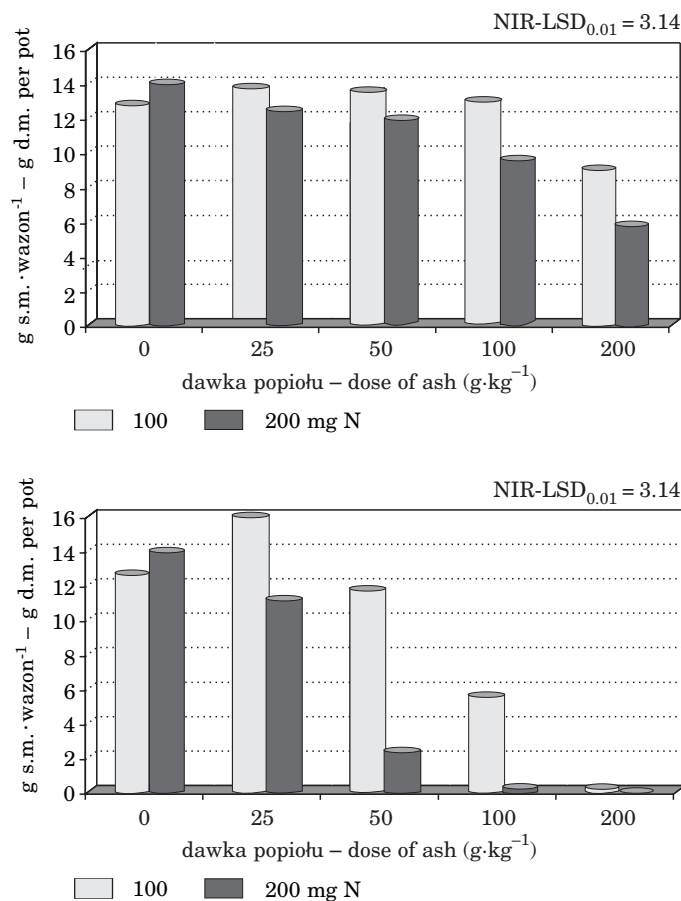
Biochemiczny wskaźnik żyzności gleby (M_w) zanieczyszczonej popiołem drzewnym
Biochemical soil fertility index (M_w) contaminated with wood ash

Dawka popiołu Dose of ash (g·kg ⁻¹)	Sposób użytkowania gleby– Soil utilisation			
	gleba obsiana – sown soil		gleba nieobsiana – unsown soil	
	dawka N (mg) – dose N(mg)			
	100	200	100	200
Popiół z sosny – Ash from pine				
0.0	15.99	13.66	6.06	5.44
25.0	17.94	13.42	8.78	7.73
50.0	14.46	15.03	8.90	8.52
100.0	12.18	12.65	8.10	8.82
200.0	10.95	10.29	8.34	7.18
Popiół z drzew mieszanych – Ash from mixed trees				
0.0	15.99	13.62	6.06	5.44
25.0	9.06	10.18	7.30	6.03
50.0	6.64	6.32	5.85	4.95
100.0	4.53	4.29	4.69	4.38
200.0	3.50	3.13	3.37	2.73
NIR-LSD _{0.01}	a = 0.27, b = 0.42, c = 0.27, d = 0.27, axb = 0.60, axc = n. s., axd = 0.24, bxc = 0.60, bxd = 0.60, cxd = n.s., axbxc = 0.85, axbxd = 0.85, axcxd = 0.53, bxcxd = 0.85, axbxcxd = 1.19			

*objaśnienia pod tabelą 1 i 2 – explanations under Table 1 and 2

popiołu drzewnego świadczą istotne współczynniki korelacji między tymi zmiennymi (tab. 5). Plon jęczmienia jarego był dodatnio skorelowany ze wszystkimi badanymi enzymami, szczególnie z biochemicznym wskaźnikiem żyzności gleby (M_w), co potwierdza obserwacje innych autorów (WYSZKOWSKA, KUCHARSKI 2004, WYSZKOWSKA i in. 2004). Wysoką dodatnią korelację stwierdzono także między liczebnością bakterii celulolitycznych a aktywnością dehydrogenaz i biochemicznym wskaźnikiem żyzności gleby oraz bakterii oligotroficznych a aktywnością ureazy i fosfatazy alkalicznej.

Uzyskane wyniki pozwalają na wskazanie pierwiastków, które mogły mieć największy wpływ na poziom aktywności enzymatycznej w glebie zanieczyszczonej popiołem drzewnym. Dla dehydrogenaz pierwiastkami tymi były Mn, Cd i Cr, a dla fosfatazy kwaśnej ponadto Ca, Na, Ni i As.



Rys. 1. Plonowanie jęczmienia jarego (g s.m. · wazon⁻¹) uprawianego na glebie zanieczyszczonej popiołem z drewna sosnowego (a) i z drzew mieszanych (b)

Fig. 1. Yielding of spring barley (g d.m. per pot) cultivated in soil contaminated with pine tree ash (a) and with mixed tree ash (b)

WNIOSKI

1. Zanieczyszczenie gleby popiołem drzewnym wpłynęło negatywnie na aktywność dehydrogenaz, fosfatazy kwaśnej oraz wartość biochemicznego wskaźnika żyzności gleby (M_w), natomiast pozytywnie na urazę i fosfatazę alkaliczną w glebie nieobsianej jęczmieniem jarym.

2. Właściwości biochemiczne gleby zanieczyszczonej popiołem drzewnym były modyfikowane sposobem użytkowania oraz nawożeniem gleby azotem. Aktywność dehydrogenaz i ureazy była wyższa w glebie obsianej jęczmieniem jarym w porównaniu z glebą nieobsianą, natomiast zwiększenie nawożenia gleby azotem ze $100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $200 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ oddziaływało pozytywnie na aktywność dehydrogenaz.

3. Popiół drzewny wpływał negatywnie na plonowanie jęczmienia jarego. Silniej oddziaływał popiół z drzew mieszanych niż popiół z drewna sosnowego.

PIŚMIENNICTWO

- ARVIDSSON H., LUNDKVIST H. 2003. *Effects of crushed wood ash on soil chemistry in young Norway spruce stands*. For. Ecol. Manage., 176: 121-132.
- ARVIDSSON H., VESTIN T., LUNDKVIST H. 2002. *Effects of crushed wood ash application on ground vegetation in young Norway spruce stands*. For. Ecol. Manage., 161: 75-87.
- BLLTH E., FROSTEGLRD L., PENNANEN T., FRITZE H. 1995. *Microbial community structure and pH response in relation to soil organic matter quality in wood-ash fertilized, clear-cut or burned coniferous forest soils*. Soil Biol. Biochem., 27: 229-240.
- BOERNER R.E.J., BRINKMAN J.A. 2003. *Fire frequency and soil enzyme activity in southern Ohio oak-hickory forests*. Appl. Soil Ecol., 23: 137-146.
- BOERNER R.E.J., BRINKMAN J.A., SMITH A. 2005. *Seasonal variations in enzyme activity and organic carbon in soil of burned and unburned hardwood forest*. Soil Biol. Biochem., 37: 1419-1426.
- CASIDA L.E., KLEIN J.D., SANTORO D. 1964. *Soil dehydrogenases activity*. Soil Sci., 98: 371-374.
- DEMEYER A., VOUNDI NKANA J.C., VERLOO M.G. 2001. *Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview*. Bioresource Technol., 77: 287-295.
- DICK W.A., CHENG L., WANG P. 2000. *Soil acid and alkaline phosphatase activity as pH adjustment indicators*. Soil Biol. Biochem., 32: 1915-1919.
- GLASER B., LEHMANN J., ZECH W. 2002. *Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in tropics with charcoal – a review*. Biol. Fertil. Soils, 35: 219 – 230.
- GORIN G., CHING CHANG CH. 1966. *A new method of assay the specific enzymic activity, IV Urease*. Analyt. Biochem., s.49.
- KALEMBASA D., JANINHOFF A., MALINOWSKA E., JAREMKO D., JEZOWSKI S. 2005. *Zawartość siarki w wybranych klonach trawy Miscanthus*. J. Elementol., 10(2): 309-314.
- KRUTUL D., SIWIEC B. 1995. *The content of mineral substances in the wood of Scots pine (Pinus silvestris) from the youngest age classes*. Ann. Warsaw Agricult. Univ., 2 (46): 121-126.
- KUCHARSKI J. 1997. *Relacje między aktywnością enzymów a żyznością gleb. W: Drobnoustroje w środowisku. Występowanie, aktywność i znaczenie*. Red. W. BARABASZ. AR Kraków, 327-347.
- KUCHARSKI J., JASTRZĘBSKA E. 2005. *Liczebność drobnoustrojów i właściwości fizyko-chemiczne gleby zanieczyszczonej popiołem drzewnym*. J. Elementol., 10(3): 513-525.
- NOWAK W., SEKRET W. 2001. *Wykorzystanie biomasy w procesie fluidalnego spalania węgla*. Gosp. Paliw. Energ., 8: 2-9.
- OLSZOWSKA G. 2002. *Wpływ pożaru w nadleśnictwie Rudy Raciborskie na aktywność enzymatyczną gleb*. Rocz. Glebozn., 53(3/4): 97-104.

- PARK B.B., RUTH D.Y., JAMES M.S., DON K.L., LAWRENCE P.A. 2005. *Wood ash effects on plant and soil in a willow bioenergy plantation*. Biomass Bioenerg., 28(4): 355-365.
- RAI U.N., TRIPATHI R.D., SINGH N., KUMAR A., ALI M.B., PAL A., SINGH S.N. 2000. *Amelioration of Fly-Ash by selected Nitrogen Fixing Blue Green Algae*. Environ Contam. Toxicol., 64: 294-301.
- StatSoft, Inc. 2003. *Statistica (data analysis software system), version 6.1*. www.statsoft.com.
- STEENARI B-M., KARLSSON L.G., LINDQVIST O. 1999. *Evaluation of the leaching characteristics of wood ash and the influence of ash agglomeration*. Biomass Bioenerg., 16: 119-136.
- TABATABAI M.A., BREMNER J.M. 1969. *Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphate activity*. Soil Biol. Biochem., 1: 301-310.
- TRASAR-CEPEDA C., LEIROS C., GILL-SOTRES F., SEOANE S. 1998. *Towards a biochemical quality index for soils: An expression relating several biological and biochemical properties*. Biol. Fertil. Soils, 26: 100-106.
- WYSZKOWSKA J., KUCHARSKI J. 2004. *Aktywność biochemiczna gleby zanieczyszczonej kadmem*. Rocz. Glebozn., 5(2): 527-538.
- WYSZKOWSKA J., KUCHARSKI J., JASTRZĘBSKA E., ZABOROWSKA M. 2004. *Rola wapnowania i szczepienia nitraginą w przywracaniu równowagi biochemicznej gleby zanieczyszczonej chromem (IV)*. J. Elementol., 9(4): 857-867.
- YRJÄLÄ K., KATAINEN R., JURGENS G., SAARELA U., SAANO A., ROMANTSCHUK M., FRITZE H. 2004. *Wood ash fertilization alters the forest humus Archaea community*. Soil Biol. Biochem., 36: 199-201.
- ZIMMERMANN S., FREY B. 2002. *Soil respiration and microbial properties in an amid forest soil: effects of wood ash*. Soil Biol. Biochem., 34: 1727-1737.

Ewa Jastrzębska, Jan Kucharski

AKTYWNOŚĆ ENZYMATYCZNA GLEBY ZANIECZYSZCZONEJ POPIOŁEM DRZEWNYM

Słowa kluczowe: enzymy glebowe, popiół drzewny, zanieczyszczenie gleby.

Abstrakt

Celem badań było określenie wpływu zanieczyszczenia gleby popiołem drzewnym na aktywność enzymów glebowych: dehydrogenaz, ureazy, fosfatazy kwaśnej i fosfatazy alkalicznej oraz na plonowanie jęczmienia jarego. Testowano dwa rodzaje popiołu drzewnego: popiół powstały ze zrębków sosnowych oraz popiół ze zrębków drzew mieszanych w dawkach: 0, 25, 50, 100 i 200 g·kg⁻¹. Zastosowano 2 poziomy nawożenia mocznikiem: 100 i 200 mg N·kg⁻¹ gleby. Połowę wazonów obsiano jęczmieniem jarym, a pozostałą część pozostawiono nieobsianą. Zanieczyszczenie gleby popiołem drzewnym miało negatywny wpływ na aktywność dehydrogenaz i fosfatazy kwaśnej oraz na plonowanie jęczmienia jarego, a pozytywny na aktywność ureazy i fosfatazy alkalicznej w glebie nieobsianej jęczmieniem jarym. Silniejsze było oddziaływanie popiołu drewna mieszanego niż popiołu sosnowego.

ACTIVITY OF ENZYMES IN SOIL CONTAMINATED WITH WOOD ASH

Key words: soil enzymes, wood ash, soil contamination.

Abstract

The aim of the experiment was to determine the effect of soil contamination with wood ash on activity of dehydrogenases, urease, acid and alkaline phosphatases and the yield of spring barley. Two kinds of ash were tested: pine tree ash and mixed tree ash in the dose: 0, 25, 50, 100 i 200 g·kg⁻¹. Two doses of urea fertilization were applied: 100 and 200 mg N·kg⁻¹ of soil. Half of the pots were sown with spring barley and the others were left unsown.

Soil contamination with wood ash had a negative effect on the activity of dehydrogenases, acid phosphatase and yield of spring barley, but it produced a beneficial effect of the activity of alkaline phosphatase in unsown soil. Mixed tree ash had a stronger effect than pine tree ash.

Jacek Lesiak¹, Leszek Królicki

WPLYW CZYNNIKA CZASU NA JAKOŚĆ OTRZYMYWANYCH OBRAZÓW W BADANIACH SCYNTYGRAFICZNYCH Z UŻYCIEM 67GA

**¹Zakład Medycyny Nuklearnej, Świętokrzyskie Centrum Onkologii
w Kielcach
Zakład Medycyny Nuklearnej, Akademia Medyczna w Warszawie**

WSTĘP

Scyntygrafia z użyciem ⁶⁷Ga umożliwia lokalizowanie w organizmie różnych guzów nowotworowych, dzięki czemu jest dla onkologów użytecznym narzędziem do określania stanu zaawansowania choroby (staging), kontroli (restaging), wykrywania wznów oraz prognozowania odpowiedzi na terapię. Są to kluczowe kwestie w leczeniu wszystkich pacjentów z nowotworami.

Mechanizm gromadzenia Gal-67 w obrębie zmian zapalnych i guzów nie jest dokładnie poznany (HOFFER 1978, HARTMAN 1969). Najpowszechniej uznawana teoria zakłada, że Gal-67 po dożylnym podaniu zachowuje się we krwi jak analog jonu żelaza. Głównymi różnicami między galem 67 a jonem żelaza są: znacznie mniejsze powinowactwo galu z większością białek transportujących żelazo, takich jak transferyna, oraz niepodleganie procesowi redukcji in vivo, co zapobiega jego inkorporacji do hemu lub innych biologicznie ważnych makrocząsteczek (NEUMAN 1984).

Z uwagi na dość szerokie ramy czasowe, dla których obrazy z wykorzystaniem ⁶⁷Ga są diagnostyczne oraz na szeroki zakres wskazań do stosowania tego radioizotopu, określenie optymalnego czasu przeprowadzenia bada-

nia ma szczególne znaczenie dla wiarygodności badań. Ponieważ ^{67}Ga jest wykorzystywany w diagnostyce zarówno stanów zapalnych, jak i zmian nowotworowych, i to zarówno w rozpoznaniu, jak i w kontroli po leczeniu, konieczna jest możliwość rozróżnienia tych stanów chorobowych – często współistniejących. Jedynym kryterium umożliwiającym powyższe rozróżnienie jest czas gromadzenia radioznacznika w obrębie zmian chorobowych – krótszy w przypadku stanów zapalnych, dłuższy w przypadku zmian nowotworowych. Niestety, nie ma wyraźnie zdefiniowanej wartości granicznej oddzielającej ww. stany.

Powszechnie przyjętym standardem jest badanie całego ciała (whole body). Badania statyczne określonego odcinka ciała (hot spots) są zalecane przez część autorów jako badania dodatkowe (BRENOT-ROSSI 2001, CANINI 1995, CAPUA 1995, DELCAMBRE 2000, FRONT 1999, FRONT 2000, ULUSAKARYA 1999, BEN-HAIM 1996, GASPARINI 1998, KATHRYN 2000), jednakże ich liczba oraz czas wykonania (o czym wspomniano wyżej) nie są ustalone jednoznacznie. Najczęściej przyjmuje się od 2 do 5 badań w różnych odstępach czasowych (od 6 h do 10 dni).

Celem pracy było ustalenie optymalnego odstępu czasu dla przeprowadzenia badań całego ciała (whole body) i określonego odcinka (hot spots) przez porównanie obrazów otrzymanywanych w różnych odstępach czasowych.

MATERIAŁY I METODA

W pracy poddano ocenie 70 zmian widocznych w badaniach całego ciała i 74 w badaniach określonego odcinka ("hot spots"). Badana grupa składała się z 25 pacjentów (15 mężczyzn i 10 kobiet) w wieku 19 – 67 lat (śr. 41,2; SD 14,7) z rozpoznaniem ziarnicy złośliwej (23 przypadki) lub chłoniaka (2 przypadki). Badanie z zastosowaniem ^{67}Ga wykonywano przeważnie w trakcie leczenia (restaging). Badania przeprowadzono na dwugłowiowej kamerze Multispect 2, stosując kolimatory średniej energii. Akwizycję realizowano z zastosowaniem matrycy 512x1024 (whole body) i 256x256 (hot spots). Badania whole body i hot spots przeprowadzono po 24 h, 72 h, 7 i 10 dobach po podaniu znacznika.

Wyznaczano 3 rodzaje obszarów: obszar obejmujący zmianę chorobową; obszar w najbliższym sąsiedztwie zmiany chorobowej; obszar referencyjny zlokalizowany w oddalonej okolicy ciała (przeciwległa połowa, udo).

Ocena ilościowa polegała na porównaniu stosunków:

- średniej liczby impulsów przypadających na piksel w obrębie zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel w najbliższym sąsiedztwie zmiany chorobowej;
- średniej liczby impulsów przypadających na piksel w obrębie zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel w obrębie obszaru referencyjnego z dala od ogniska;

- średniej liczby impulsów przypadających na piksel w najbliższym sąsiedztwie zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel w obrębie obszaru referencyjnego z dala od ogniska;

Ocenę wizualną przeprowadzało niezależnie dwóch lekarzy z wykorzystaniem skali od 0 do 2 (0 – brak zmian; 0,5 – bardzo słabo widoczne; 1 – słabo widoczne; 1,5 – dobrze widoczne; 2 – bardzo dobrze widoczne). Pod uwagę do dalszej analizy brano sumę punktów (S), średnią arytmetyczną (\bar{X}) oraz odchylenie standardowe (SD).

Obliczenia statystyczne wykonano z użyciem programu Medcalc. W badaniu stwierdzono, że większość danych nie ma rozkładu normalnego, w związku z czym istotność statystyczną określano za pomocą testu Wilcoxon.

WYNIKI

1a. Ocena jakościowa wartości obrazu badania całego ciała (*whole body*) w zależności od czasu badania

Wyniki oceny jakościowej badania całego ciała (*whole body*) przedstawiono w tab. 1. Wynika z nich, że badania po 24 i 72 h i 7 dobach nie różniły się istotnie (śr. 1,59; 1,59; 1,5). Natomiast badanie po 10 dobach było istotnie gorzej oceniane (śr. 1,04, $p < 0,01$).

1b. Ocena ilościowa wartości obrazu badania całego ciała (*whole body*) w zależności od czasu badania

Stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru obejmującego zmianę do najbliższego sąsiedztwa był istotnie wyższy w badaniach po 7 i 10 dobach niż w badaniach po 24 i 72 h (tab. 2a). Stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru zmiany do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru referencyjnego (uda) był istotnie wyższy w badaniach po 7 dobach, a najniższy w badaniach po 24 h i 10 dobach (tab. 2b). Stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z najbliższego sąsiedztwa zmiany do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru referencyjnego był istotnie wyższy w badaniu po 7 dobach względem badania po 10 dobach (AP $p = 0,0085$) oraz badania po 72 h względem badania po 24 h (PA $p = 0,0481$).

Istotności statystyczne przedstawiono w tabeli 2.

2a. Ocena jakościowa wartości obrazu badania określonego odcinka ciała (*hot spot*) w zależności od czasu badania

Wyniki oceny jakościowej badania określonego odcinka ciała (*hot spot*) przedstawiono w tab. 3. Wynika z nich, że najwyżej było oceniane badanie po 72 h (śr. 1,5), nieco gorzej ($p < 0,05$) badania po 24 h i 7 dobach (śr. 1,3636 i 1,2727).

Tabela 1
Table 1Wyniki oceny jakościowej badania całego ciała (whole body)
Quantitative results of a whole body scan

Pacjent	Wiek	Po 24 h	Po 72 h	Po 7 d	Po 10 d
BS	43	2	2	2	1.5
DW	53	1.5	2	2	2
DA	57	2	2	2	1.5
GJ	58	0.5	0.5	0	0
KW	39	2	2	2	2
MK	29	2	2	2	2
PB	54	2	2	2	1.5
PK	25	1.5	1.5	1.5	0.5
SM I	21	1	1	1	0
SM II	21				
ZC	19	2	2	2	0.5
KB	52	1	0.5	0	0
KB II	52				
Suma (S)		17.5	17.5	16.5	11.5
Średnia (X)	40.2308	1.5909	1.5909	1.5000	1.0455
SD	15.2324	0.5394	0.6252	0.8062	0.8501

Tabela 2
Table 2Istotności statystyczne badań całego ciała (whole body) w zależności od czasu badania
Statistical relationships in whole body scans compared with time of examinations

a)

AP/PA	24 h	72 h	7 d	10 d
24 h	x	ns	0.0004	0.0035
72 h	ns	x	0.001	0.0106
7 d	0.0003	0.0269	x	ns
10 d	0.012	0.0165	ns	x

b)

AP/PA	24 h	72 h	7 d	10 d
24 h	x	0.0022	0.0004	ns
72 h	ns	x	0.0353	ns
7 d	0.0046	0.03	x	ns
10 d	ns	ns	0.0042	x

Tabela 3
Table 3Wyniki oceny jakościowej badania wybranego obszaru ciała (hot spot)
Quantitative results of a hot spot scan

Pacjent	Wiek	Po 24 h	Po 72 h	Po 7 d	Po 10 d
BS	43	2	2	2	1.5
DW	53	1	1	1	1
DA	57	2	2	2	2
GJ	58	0.5	0.5	0.5	0
KW	39	2	2	2	2
MK	29	0.5	1	0.5	0.5
PB	54	1	1.5	1	0.5
PK	25	2	2	1.5	1
SM I	21	1.5		1	0.5
SM II	21				
ZC	19	2	2	2	2
KB	52	0.5	1	0.5	0.5
KB II	52				
Suma (S)		15	15	14	11.5
Średnia (X)	40.2308	1.3636	1.5000	1.2727	1.0455
SD	15.2324	0.6742	0.5774	0.6467	0.7230

Natomiast badanie po 10 dobach było oceniane znacznie niżej (śr. 1,0455) ($p < 0,05$) w stosunku do badania po 72 h ($p < 0,01$).

2b. Ocena ilościowa wartości obrazu badania określonego odcinka ciała (hot spot) w zależności od czasu badania

Stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru obejmującego zmianę do najbliższego sąsiedztwa był najwyższy w badaniu AP po 7 dobach, a najniższy w badaniu po 24 h (tab. 4a). Natomiast w projekcji PA wartość ta była wyższa w badaniach po 72 h, 7 i 10 dobach, a najniższa w badaniu po 24 h (tab. 4a).

Stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru zmiany do średniej liczby impulsów przypadających na piksel obszaru referencyjnego był istotnie wyższy w badaniach po 72 h, a najniższy w badaniach po 24 h (tab. 4b). Stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel w najbliższym sąsiedztwie ogniska do średniej liczby impulsów przypadających na piksel w obrębie obszaru referencyjnego był najwyższy w badaniach po 24 h (w obu projekcjach) i nieco niższy w badaniach po 72 h (w projekcji AP) – tab. 4c.

Istotności statystyczne przedstawiono w tabeli 4.

Istotności statystyczne badań wybranego obszaru ciała (hot spot)
w zależności od czasu badania
Statistical relationships in hot spot scans compared with time of examinations

a)				
AP/PA	24 h	72 h	7 d	10 d
24 h	x	0.002	0.0054	0.0392
72 h	0.0013	x	ns	ns
7 d	0.0001	0.0269	x	ns
10 d	0.0288	ns	ns	x
b)				
AP/PA	24 h	72 h	7 d	10 d
24 h	x	0.0014	0.0481	ns
72 h	0.0303	x	ns	ns
7 d	0.0248	ns	x	ns
10 d	0.0016	0.0182	ns	x
c)				
AP/PA	24 h	72 h	7 d	10 d
24 h	x	0.0000	0.0158	0.085
72 h	0.0009	x	ns	ns
7 d	0.0009	0.0048	x	ns
10 d	0.0001	0.0042	ns	x

DYSKUSJA

W przypadku badań całego ciała (whole body) wykazano w ocenie jakościowej, że badanie po 10 dobach było istotnie niżej oceniane ($p < 0,01$).

W ocenie ilościowej najlepsze wyniki uzyskano w przypadku badań po 7 dobach – zarówno oceniając stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel w najbliższym sąsiedztwie zmiany chorobowej, jak i do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru referencyjnego ($p < 0,03$). W przypadku badania po 10 dobach stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel w obrębie zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel w najbliższym sąsiedztwie zmiany chorobowej był istotnie wyższy niż po 24 i 72 h ($p < 0,0165$).

Ta niewielka rozbieżność w ocenie jakościowej i ilościowej badań po 10 dobach mogła wynikać ze zbyt małej liczebności badań ocenianych jakościowo lub, co jest bardziej prawdopodobne, ze zbyt małej radioaktywności izotopu pozostającego w ciele – co w wielu przypadkach jest badaniem nieczytelnym dla oceniającego. Istotne było także to, że stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru w sąsiedztwie zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru referencyjnego był istotnie niższy w badaniu po 10 dobach niż w badaniu po 7 dobach ($p < 0,0085$). Wyżej wymieniona prawidłowość świadczy o wyrównywaniu się stężeń radioizotopu w obrębie organizmu, w wyniku wypłukiwania galu z tkanek nie objętych procesem chorobowym.

W badaniach planarnych określonego odcinka ciała (hot spot) najlepsze wyniki w ocenie jakościowej uzyskano w przypadku badań po 72 h. Badania po 24 h i 7 dobach dały nieznacznie gorsze wyniki, niemniej jednak statystycznie istotne ($p < 0,05$). Podobnie jak w przypadku badań całego ciała (whole body), w badaniach po 10 dobach otrzymano najgorsze rezultaty ($p < 0,05$), szczególnie względem badań po 72 h ($p < 0,01$).

W ocenie ilościowej stosunku średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel w najbliższym sąsiedztwie zmiany chorobowej najlepsze wyniki uzyskano w przypadku badań w projekcji AP po 7 dobach – istotne statystycznie względem badań po 24 i 72 h ($p < 0,0269$). Najgorsze wyniki uzyskano w badaniach po 24 h (w obu projekcjach) – $p < 0,0392$.

W ocenie średniej liczby impulsów przypadających na piksel zliczeń w obrębie zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru referencyjnego najlepsze wyniki uzyskano (w obu projekcjach) w przypadku badań po 24 h ($p < 0,0481$) – wyjątkiem był brak istotności statystycznej w porównaniu z badaniem po 10 dobach w projekcji PA. Znamienne jest, że ww. stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel w badaniach po 7 i 10 dobach (w projekcji AP) oscyluje blisko wartości 1,0, a przypadku projekcji PA jego wartość jest mniejsza niż 1.

Oceniając stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel w najbliższym sąsiedztwie zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel w obszarze referencyjnym, stwierdzono znamienne statystycznie obniżanie jego wartości ($p < 0,0048$) w projekcji AP, w kolejnych badaniach. W projekcji PA była widoczna podobna prawidłowość, jednak istotność statystyczną uzyskano tylko względem badania po 24 h ($p < 0,0158$). W przypadku omawianego stosunku średniej liczby impulsów przypadających na piksel wszystkie jego wartości były mniejsze od 1.

Podobnie jak w badaniach całego ciała (whole body), najlepsze wyniki w badaniach planarnych określonego odcinka ciała (hot spot) uzyskano po 7 dobach – stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z najbliższego sąsiedztwa zmiany chorobowej. Rozbieżne wyniki przy po-

równywaniu pozostałych stosunków średniej liczby impulsów przypadających na piksel między badaniami całego ciała (whole body), a badaniami określonego odcinka ciała (hot spot) wynikają przede wszystkim z lokalizacji obszarów zainteresowania. Obszary referencyjne różnią się między ww. rodzajami badań – w przypadku badania całego ciała (whole body) obejmują obszar rzutu uda, natomiast w przypadku badań określonego odcinka ciała (hot spot) najczęściej obszar w obrębie rzutu płuc, czyli obszar gromadzący mniejszą ilość radioznacznika. To tłumaczy niższe wartości stosunku średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru z najbliższego sąsiedztwa zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru referencyjnego w badaniach określonego odcinka ciała (hot spot).

Porównując otrzymane wyniki zależnie od projekcji, tj. AP i PA w badaniu całego ciała (whole body), stwierdza się istotnie wyższe wartości stosunku średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru najbliższego sąsiedztwa zmiany chorobowej w projekcji AP po 24 h ($p < 0,0077$) i 72 h ($p < 0,0458$). Natomiast w badaniu określonego odcinka ciała (hot spot) widoczna jest wyraźna różnica – w projekcji AP wyniki (stosunki gęstości zliczeń) mają większą wartość niż w projekcji PA:

- stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru najbliższego sąsiedztwa zmiany chorobowej w badaniach po 24 h ($p < 0,0071$) i 72 h ($p < 0,044$) oraz 7 dobach ($p < 0,0134$);
- stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru referencyjnego w badaniach po 24 h ($p < 0,0202$) i 72 h ($p < 0,0345$) oraz 7 dobach ($p < 0,0403$);
- stosunek średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru z najbliższego sąsiedztwa zmiany chorobowej do średniej liczby impulsów przypadających na piksel z obszaru referencyjnego w badaniach po 24 h ($p < 0,0466$) i 72 h ($p < 0,017$) oraz 10 dobach ($p < 0,049$).

Powyższe obserwacje mogą być spowodowane, najprawdopodobniej, tym, że:

- większość zmian chorobowych znajduje się bliżej przedniej (brzuszej) powierzchni ciała);
- większość zmian chorobowych znajduje się w całości lub częściowo w obrębie śródpiersia – w „cieniu” kręgosłupa i mostka – w związku z czym są lepiej widoczne w projekcji AP.

WNIOSKI

1. Badanie scyntygraficzne z zastosowaniem ^{67}Ga należy przeprowadzić w 7. dobie po podaniu znacznika.

2. Zarówno w przypadku badań całego ciała (whole body), jak i określonego odcinka ciała (hot spot) większą wagę należy przywiązywać do obrazów w projekcji AP niż PA.

PIŚMIENNICTWO

- BEN-HAIM S., BAR-SHALOM R., ISRAEL O., HAIM O., EPELBAUM R., BEN-SHACHAR M., GAITINI D., KOLODNY G.M., FRONT D. 1996. *Utility of gallium-67 scintigraphy in low-grade non-Hodgkin's Lymphoma*. J. Clin. Oncol. 14: 1936-1942.
- BRENOT-ROSSI I., BOUABDALLAH R., DI STEFANO D., BARDOU V.J., STOPPA A.M., CAMERLO J., SAUVAN R., GASTAUT J.A., PASQUIER J. 2001. *Hodgkin's disease: prognostic role of gallium scintigraphy after chemotherapy*. Eur. J. Nucl. Med., 28(10): 1482-8.
- CANINI R., BATTISTA G., MONETTI N., PISI P., FANTI S., ZINZANI P.L., ZOMPATORI M., BENDANDI M GHERLINZONI F., CORINALDESI A. 1995. *Bulky mediastinal lymphomas: role of magnetic resonance and SPECT-Ga-67 in the evaluation of residual masses*. Radiol. Med. (Torino), 90(4): 448-56.
- CAPUA A., OSTI M.F., SCATTONI PADOVAN F., SARRA R., SBARBATI S., ANSELMO A.P., MAURIZI ENRICO R. 1995. *Assessment of residual mediastinal tumor in patients with Hodgkin's lymphoma using computed tomography, magnetic resonance and 67Ga scintigraphy*. Radiol. Med., (Torino), 90(6): 797-803.
- DELCAMBRE C., REMAN O., HENRY-AMAR M., PENY A.M., MACRO M., CHEZE S., GENOT J.Y., TANGUY, SWITSERS O., VAN H.L., COUETTE J.E., LEPORRIER M., BARDET S. 2000. *Clinical relevance of Gallium-67 scintigraphy in lymphoma before and after therapy*. Eur. J. Nucl. Med. 27(2): 176-84.
- FRONT D., BAR-SHALOM R., MOR M., M.D., HAIM N., EPELBAUM R., M.D., FRENKEL A., GAITINI D., M. KOLODNY G., ISRAEL O. 1999. *Hodgkin disease: prediction of outcome with 67Ga scintigraphy after one cycle of chemotherapy*. Radiol., 210: 487-491.
- FRONT D., BAR-SHALOM R., MOR M., HAIM N., EPELBAUM R., FRENKEL A., GAITINI D., KOLODNY G., ISRAEL O. 2000. *Aggressive Non-Hodgkin lymphoma: early prediction of outcome with 67Ga scintigraphy*. Radiol., 214: 253-257.
- GASPARINI M., BOMBARDIERI E., CASTELLANI M., TONDINI C., MAFFIOLI L., DEVIZZI L., GERUNDINI P. 1998. *Gallium-67 scintigraphy evaluation of therapy in non-Hodgkin's lymphoma*. J. Nuclear Med., 39 (9): 1586-1590.
- HARTMAN R.F., HAYES R.L. 1969. *The binding of Gallium by blood serum*. J Pharmacol Exp Ther, 168: 193.
- HOFFER P.B., BEKERMAN C., HENKIN R.E. (eds). 1978. *Gallium-67 Imaging*. Wiley, New York, p. 3.
- MORTON K.A., JARBOE J., ELAINE M. BURKE E.M. 2000. *Gallium-67 Imaging in Lymphoma: tricks of the trade*. J. Nucl. Med. Technol., 28 (4): 221-232.
- NEUMAN R.D., HOFFER P.B. 1984. *Gallium scintigraphy for detection of inflammation and tumors in Clinical Radionuclide Imaging* Freeman L.M (ed). Grune and Stratton inc., New York, p. 1319.
- ULUSAKARYA A., LUMBROSO J., CASIRAGHI O., KOSCIELNY S., VANTELON J.M., GIRINSKY T., TARDIVON A., BOURHIS J.H., DARTEVELLE P., PICO J.L., MUNCK J.N. 1999. *Gallium scan in the evaluation of post chemotherapy mediastinal residual masses of aggressive non-Hodgkin's lymphoma*. Leuk Lymphoma, Nov; 35 (5-6): 579-86.

Jacek Lesiak, Leszek Królicki

**WPLYW CZYNNIKA CZASU NA JAKOŚĆ OTRZYMYWANYCH OBRAZÓW
W BADANIACH SCYNTYGRAFICZNYCH Z UŻYCIEM 67GA**

Słowa kluczowe: 67Ga, badanie całego ciała, badanie określonego odcinka ciała, stosunek zliczeń.

Abstrakt

Diagnostyka chłoniaków z użyciem 67Ga jest powszechnie przyjętym postępowaniem, jednakże ze względu na długi efektywny okres rozpadu tego izotopu konieczne jest ustalenie optymalnego czasu badania.

W pracy poddano ocenie 70 zmian widocznych w badaniach całego ciała (whole body) oraz 74 w badaniach określonego odcinka (hot spots). Badanie polegało na ocenie jakościowej i ilościowej zmian chorobowych.

W badaniu stwierdzono, że najlepsze obrazy – zarówno w badaniu całego ciała, jak i określonego odcinka ciała – otrzymywano w badaniach po 7 dobach, a najgorsze po 10. Badanie scyntygraficzne z zastosowaniem 67Ga należy przeprowadzać w 7 dobie po podaniu znacznika.

**INFLUENCE OF TIME ON THE IMAGE QUALITY IN NUCLEAR MEDICINE
IMAGING USING 67GA CITRATE.**

Key words: 67Ga, whole body scan, hot spot, count rate.

Abstract

Using 67Ga in diagnostic of lymphomas is common. In view of long effective half-life time of the isotope it is necessary to find optimal time of examination.

In the study 70 regions of interest in the whole body scans and 74 in hot spot areas were examined. The aim of the study was to evaluate quality and quantity of findings.

It was found that the best images were obtained in both – whole body and hot spot scans after 7 days, and the worst after 10 days.

Examination using 67Ga should be made 7 days after the injection.

*Ewa Makarska*¹, *L. Rachoń*², *M. Michalak*¹, *G. Szumiło*²

ZAWARTOŚĆ MAKROSKŁADNIKÓW I β -GLUKANÓW W OPLEWIONYCH I NAGOZIARNISTYCH ODMIANACH JĘCZMIENIA I OWSA W PRZYPADKU ZRÓŻNICOWANEJ OCHRONY CHEMICZNEJ

¹Katedra Chemii, Akademia Rolnicza w Lublinie

²Katedra Szczegółowej Uprawy Roślin, Akademia Rolnicza w Lublinie

WSTĘP

Składniki mineralne występujące w niewielkich ilościach w ziarniakach wszystkich zbóż są niezbędne do prawidłowego rozwoju i wzrostu roślin, ludzi i zwierząt. Wraz z innymi substancjami odpowiadają za stan i funkcjonowanie narządów, układu kostnego, pracę mięśni, wygląd skóry, włosów, paznokci u człowieka, sierści u ssaków i piór u ptaków (ZAPOROWSKA 2002).

Zawartość składników mineralnych i biologicznie czynnych w roślinach zbożowych zależy od gatunku, odmiany i budowy ziarniaków, może być również modyfikowana przez kontrolowane czynniki środowiska, tj. poziom nawożenia, zróżnicowane systemy uprawy i ochrony roślin, a także środowisko zewnętrzne, np. warunki pogodowe (MAKARSKA, MICHALAK 2003).

Jednym z podstawowych składników ścian komórkowych ziarna są β -glukany, należące do składników frakcji włókna pokarmowego. Są to polimery glukozy, zbudowane z liniowych łańcuchów reszt β -glukozydowych

połączonych ze sobą wiązaniami 1→3 i 1→4 (NEWMAN, NEWMAN 1991, OSCARSSON i in. 1996, GENÇ i in. 2001). Wśród zbóż największe ilości β -glukanów zawierają ziarna jęczmienia i owsa. Koncentrację tych składników kształtują właściwości odmianowe, jak i agrotechniczne warunki uprawy (GAŚSIOROWSKI 1997, BARTNIKOWSKA i in. 2000b).

Ze względu na właściwości fizykochemiczne, β -glukany zawarte w otrębach owsianych i jęczmiennych odgrywają istotną rolę w profilaktyce wielu chorób (ŁOŚ-KUCZERA 1990, NEWMAN, NEWMAN 1991). W przeciwieństwie do nierozpuszczalnego błonnika otrąb pszennych, błonnik pokarmowy pochodzący z przetworów jęczmienia i owsa jest złożony w dużej części z frakcji rozpuszczalnej w wodzie. Liczne badania wykazały, że β -glukany zawarte w otrębach owsianych i jęczmiennych zastosowane w diecie dają wyraźny efekt zmniejszenia poziomu cholesterolu w surowicy krwi (NEWMAN, NEWMAN 1991, SHINNCK i in. 1991, KOLANOWSKI 1998, GENÇ i in. 2001). Dzięki dużej lepkości wodnych roztworów β -glukanów, produkty zbożowe bogate w te substancje mogą być stosowane również jako środek pomocniczy w leczeniu cukrzycy. Występuje wtedy opóźnione wchłanianie węglowodanów, a spowolniony poposiłkowy wzrost stężenia glukozy w surowicy krwi wpływa regulacyjnie na wydzielanie insuliny przez trzustkę (YOON i in. 1995).

Wielu autorów wskazuje na podwyższony poziom β -glukanów w formach nagoziarnistych jęczmienia i owsa, potwierdzając tym samym znaczną przydatność tych odmian do celów konsumpcyjnych (NITA, ORŁOWSKA-JOB 1996, OSCARSSON i in. 1996, GAŚSIOROWSKI 1997, KAWKA i in. 1999).

Celem podjętych badań była ocena zawartości β -glukanów i makroelementów (P, K, Mg, Ca) w ziarnie nagoziarnistych odmian jęczmienia i owsa oraz porównanie ich z odmianami oplewionymi tych gatunków.

MATERIAŁ I METODYKA

Badania mikropoletkowe przeprowadzono w latach 2002 – 2004 na terenie Gospodarstwa Doświadczalnego w Felinie, należącego do Akademii Rolniczej w Lublinie. Pole doświadczalne zlokalizowano na glebie zaliczanej do kompleksu pszennego dobrego, o wysokiej zasobności w składniki pokarmowe: P_2O_5 – 17,5; K_2O – 14,3 i Mg – 5,55 (w $mg \cdot 100 g^{-1}$ gleby), a jej odczyn w roztworze KCl wynosi 6,3.

Eksperyment założono metodą bloków losowanych w czterech powtórzeniach. Uwzględniał on następujące czynniki: I – odmiany oplewione jęczmienia jarego i owsa (Antek i Cwał) oraz nagoziarniste (Rastik i Cacko); II – zróżnicowaną ochronę chemiczną roślin: ochrona minimalna (zaprawa nasienna – Oxafun T 75 DS/WS i herbicyd – Mustang 306 SE) i intensywna (zaprawa nasienna, herbicyd, fungicyd – Folicur Plus 375 EC i insektycyd – Karate Zeon 050 CS). Powierzchnia poletek do zbioru wynosiła $1 m^2$. Upra-

wę roli przeprowadzono w sposób typowy, przewidziany dla zbóż jarych. Nawożenie mineralne zastosowano wiosną w następujących dawkach: N – 70, P₂O₅ – 50 i K₂O – 80 kg·ha⁻¹. Przedsięwzięcie wniesiono nawożenie fosforowo-potasowe i 50% dawki azotu. Pozostałą część azotu zastosowano na początku fazy strzelanina w źdźbło. Zboża uprawiano na w stanowisku po ziemniakach. Jęczmień wysiewano ręcznie w ilości 350 ziarn na 1 m², a owsa – 550. Zabiegi pielęgnacyjne wykonywano w optymalnych terminach agrotechnicznych. Chemiczną walkę z chwastami prowadzono na początku fazy krzewienia jęczmienia i owsa. Choroby grzybowe zwalczano od pełni fazy strzelania w źdźbło do początku kłoszenia (wyrzucania wiech), a insektycyd stosowano od fazy kłoszenia (wyrzucania wiech) do początku dojrzałości młecznicy ziarna. Zbiór dokonywano ręcznie w fazie dojrzałości pełnej ziarna.

Corocznie wykonywano analizy chemiczne w próbach średnich ziarna każdego gatunku (odmiany). Po mineralizacji prób na mokro (stężony H₂SO₄ + perhydrol) oznaczono zawartość następujących składników: P (spektrofotometria przepływowa), K (emisja spektrometrii płomieniowej), Ca i Mg (spektrometria absorpcji atomowej). Zawartość β-glukanów oznaczono metodą enzymatyczną z lichenazą wg McCLEARY i CODDA (1991).

Wyniki doświadczenia opracowano statystycznie metodą wieloczynnikowej analizy wariancji, oceniając istotność różnic za pomocą testu Tukeya na poziomie istotności 0,05.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Porównując zawartość makroskładników w ziarniakach różnych form jęczmienia i owsa, z zastosowaniem dwóch poziomach chemicznej ochrony roślin, stwierdzono istotne różnice w zawartości fosforu, potasu i wapnia w zależności od odmiany w obrębie badanego gatunku zboża (tab. 1, 2). Różnicowana ochrona nie miała wpływu na zawartość omawianych składników.

Najwyższą zawartość fosforu, niezależnie od poziomu ochrony, wykazano u nagoziarnistej odmiany owsa Cacko – 0,50% s.m., istotnie niższe wartości, o 0,10% s.m., u odmian oplewionych zarówno jęczmienia, jak i owsa (tab. 1). Wyższą koncentrację fosforu w ziarnie owsa nagoziarnistego niż oplewionego wykazano także w innych pracach (PETKOV i in. 1999, PISULEWSKA i in. 1997). Średnia zawartość fosforu w analizowanym ziarnie była wyższa od wartości podanych przez SOUCI i in. (2000) – 0,34% s.m. w przypadku ziarna jęczmienia i owsa.

Spośród badanych makroskładników, w ziarnie analizowanych zbóż najczęściej było potasu (tab. 1). Według tabel żywieniowych opracowanych przez zespół SOUCI i in. (2000), jego zawartość w ziarnie obu tych gatunków mieści się w granicach 0,34 – 0,52% s.m.

Tabela1
Table 1Zawartość fosforu i potasu w ziarniakach jęczmienia i owsa
Phosphorus and potassium content in barley and oats

Gatunek odmiana Species cultivar	Ochrona minimalna Minimum protection		Ochrona intensywna Intensive protection		Średnio Mean	
	P %	K %	P %	K %	P %	K %
Antek	0.41	0.57	0.40	0.57	0.40	0.57
Rastik	0.45	0.53	0.44	0.52	0.44	0.52
Cwał	0.40	0.60	0.41	0.60	0.40	0.60
Cacko	0.49	0.48	0.51	0.50	0.50	0.49
Średnio Mean	0.44	0.54	0.44	0.54	0.44	0.54

P NIR_(p=0,05)LSD_(p=0,05)K NIR_(p=0,05)LSD_(p=0,05)gatunek/odmiana 0,074; ochrona ni; interakcja ni
species/cultivar 0.074; protection ns; interaction ns
gatunek/odmiana 0,096; ochrona ni; interakcja ni
species /cultivar 0.096; protection ns; interaction nsTabela 2
Table 2Zawartość magnezu i wapnia w ziarniakach jęczmienia i owsa
Magnesium and calcium content in barley and oats

Gatunek odmiana Species cultivar	Ochrona minimalna Minimum protection		Ochrona intensywna Intensive protection		Średnio Mean	
	P %	K %	P %	K %	P %	K %
Antek	0.13	0.06	0.12	0.06	0.12	0.06
Rastik	0.12	0.06	0.13	0.06	0.12	0.06
Cwał	0.12	0.11	0.13	0.10	0.12	0.10
Cacko	0.14	0.11	0.15	0.11	0.14	0.11
Średnio Mean	0.13	0.08	0.14	0.08	0.13	0.08

Mg NIR_(p=0,05)LSD_(p=0,05)Ca NIR_(p=0,05)LSD_(p=0,05)gatunek/odmiana ni; ochrona ni; interakcja ni
species/cultivar ns; protection ns; interaction ns
gatunek/odmiana 0,012; ochrona ni; interakcja ni
species/cultivar 0.012; protection ns; interaction ns

Wyższą zawartość tego pierwiastka, niezależnie od zastosowanej ochrony chemicznej, zanotowano u odmian oplewionych, odpowiednio u owsa 0,60% s.m. i jęczmienia 0,57% s.m. Najmniej potasu było w ziarniakach owsa nagiego – 0,49% s.m., u którego z kolei stwierdzono najwyższą za-

wartość wapnia – 0,11% s.m. (tab. 2). Wyniki te są zgodne z doniesieniami PETKOVA i in. (1999), PISULEWSKA zaś i in. (1997) nie stwierdzili różnic w zawartości tych składników między formami owsa. Także oplewiona odmiana owsa Cwał była bogata w wapń – 0,10% s.m. Istotnie niższe wartości tego elementu stwierdzono u odmian jęczmienia – 0,06% s.m. Podobnie inni autorzy (BARTNIKOWSKA i in. 2000b, SOUCI 2000) twierdzą, że ziarno owsa zawiera większe ilości tego składnika niż jęczmień.

Analiza statystyczna nie wykazała natomiast istotnych różnic w zawartości magnezu (tab. 2) w zależności od badanych gatunków, odmian i ochrony chemicznej. Uzyskane wyniki (średnio 0,13% Ca) były zbliżone do wartości podanych przez SOUCI (2000) oraz otrzymanych przez MAKARSKĄ i MICHALAK (2003).

Poziom β -glukanów jest cechą genotypową, w pewnym jednak stopniu na ich zawartość w ziarnie wpływają także czynniki środowiskowe, tj. miejsce uprawy, nawożenie, warunki klimatyczne (REK-CIEPLY, RAKOWSKA 1993). Jak podają inni autorzy (REK-CIEPLY, RAKOWSKA 1993, Oscarsson i in. 1996, GENC i in. 2001), zawartość β -glukanów w ziarnie jęczmienia mieści się w granicach 2,00–4,80%, natomiast owies zawiera ich od 4,10 do 7,00% (GENC i in. 2001).

W niniejszej pracy średnia zawartość tych związków w analizowanym ziarnie jęczmienia kształtowała się na poziomie 3,96% s.m., a owsa 3,72% s.m. (tab. 3). Różnice w poziomie β -glukanów w ziarnie tych gatunków nie były jednak statystycznie istotne. Według BARTNIKOWSKIEJ i in. (2000a), istotna różnica w składzie chemicznym między odmianami nagoziarnistymi i oplewionymi zbóż wynika z obecności lub braku plewek, gdyż w przeliczeniu na suchą masę ziarna obłuszczonego koncentracja składników jest znacznie większa.

Tabela 3
Table 3

Zawartość β -glukanów w ziarniakach jęczmienia i owsa (% s.m.)
 β -glucan content in barley and oats (% d.m.)

Gatunek odmiana Species cultivar	Ochrona minimalna Minimum protection	Ochrona intensywna Intensive protection	Średnio Mean
Antek	3.80	4.37	4.08
Rastik	4.04	3.67	3.85
Cwał	3.43	4.06	3.74
Cacko	3.66	3.77	3.71
Średnio Mean	3.55	3.97	3.84

NIR_(p=0,05) gatunek/odmiana ni; ochrona ni; interakcja n.i.

LSD_(p=0,05) species/cultivar ns; protection ns; interaction n.s

Zróznicowana ochrona chemiczna zastosowana w doświadczeniu nie miała istotnego wpływu na poziom β -glukanów w ziarnie zarówno form oplewionych, jak i nagoziarnistych, niemniej jednak obserwowano tendencje do wzrostu zawartości tych składników po zastosowaniu ochrony intensywniej. Wyjątek stanowiły ziarniaki odmiany Rastik.

WNIOSKI

1. Najwyższą zawartość fosforu, magnezu i wapnia wykazano u nagoziarnistej odmiany owsa Cacko, z kolei odmiana oplewiona Cwał okazała się najbardziej zasobna w potas.

2. W ziarniakach badanych odmian jęczmienia, zarówno oplewionych, jak i nagoziarnistych, stwierdzono wyższy poziom β -glukanów w porównaniu z ziarniakami owsa, z wyjątkiem odmiany Rastik z ochrony intensywniej.

3. Zróznicowany poziom ochrony chemicznej roślin nie wpłynął istotnie na zmiany zawartości makroskładników i β -glukanów w oplewionych i nagoziarnistych odmianach jęczmienia i owsa.

PIŚMIENNICTWO

- BARTNIKOWSKA E., LANGE E., RAKOWSKA M. 2000a. *Ziarno owsa – niedoceniane źródło składników odżywczych i biologicznie czynnych*. Cz. I. *Ogólna charakterystyka owsa. Białka, tłuszcze*. Biul. IHAR, 215: 209-222.
- BARTNIKOWSKA E., LANGE E., RAKOWSKA M. 2000b. *Ziarno owsa – niedoceniane źródło składników odżywczych i biologicznie czynnych*. Cz. II. *Polisacharydy i włókno pokarmowe, składniki mineralne, witaminy*. Biul. IHAR, 215: 223-237.
- GAŚSIOROWSKI H. 1997. *Aspekty profilaktyczne jęczmienia i jego produktów*. Cz. I. *Ogólne informacje o błonniku zbóż*. Prz. Zboż., 11: 2-5.
- GENÇ H., ÖZDEMİR M., DEMİRBAŞ A. 2001. *Analysis of mixed – linked (1 \rightarrow 3), (1 \rightarrow 4)-D-glucans in cereal grains from Turkey*. Food Chem., 73, 221-224.
- KAWKA A., ANIOŁA J., CHALCARZ A., KOŁODZIEJCZYK P., GAŚSIOROWSKI H. 1999. *Ocena składu chemicznego ziarna wybranych odmian jęczmienia*. Żywność, Nauka, Technologia, Jakość, 3 (20): 72-80.
- KOLANOWSKI W. 1998. *Zastosowanie błonnika pokarmowego w produkcji żywności*. Żywność, Żywnienie a Zdrowie. 4: 412-414.
- ŁOŚ-KUCZERA M. 1990. *Błonnik pokarmowy w żywieniu człowieka*. Przem. Spoż., 1: 7-8.
- MAKARSKA E., MICHALAK M. 2003. *Wpływ systemu uprawy na zawartość i proporcje składników pokarmowych w ziarnie jęczmienia jarego*. J. Element., 8 (2): 65-74.
- MCCLEARY B. V., CODD R. 1991. *Measurement of (1 \rightarrow 3), (1 \rightarrow 4)-D-glucan in Barley and Oats: a streamlined enzymic procedure*. J. Sci. Food Agric., 55, 303-312.
- NEWMAN R., NEWMAN C. 1991. *Barley as a food grain*. Cereal Foods World, 36: 800-805.
- NITA Z., ORŁOWSKA-JOB W. 1996. *Hodowla owsa nagoziarnistego w Zakładzie Doświadczalnym HAR w Strzelcach*. Biul. IHAR, 197: 141-145.

- OSCARSSON M., ANDERSSON R., SALOMONSSON A. C., AMAN P. 1996. *Chemical composition of barley samples focusing on dietary fibre components*. J. Cereal Sci., 24: 161-170.
- PETKOV K., PIECH M., ŁUKASZEWSKI Z., KOWIESKA A. 1999. *Porównanie składu chemicznego i wartości pokarmowej owsa nieoplewionego i oplewionego*. Żyw., 1(18) Supl., 253-259.
- PISULEWSKA E., KOŁODZIEJCZYK M., WITKOWICZ R. 1997. *Porównanie składu chemicznego ziarna owsa oplewionego i nagoziarnistego uprawianych w różnych warunkach siedliska*. Acta Agr. Silv., Ser. Agr., 35, 99-106.
- REK-CIEPLY B., RAKOWSKA M. 1993. *β -glukan jako czynnik antyodżywczy jęczmienia. Cz. II. Odmianowe zróżnicowanie zawartości β -glukanu w jęczmieniu i jego efekty żywieniowe*. Biul. Inst. Hod. Aklim. Rośl., 185: 33-38.
- SOUCI S. W., FACHMANN W., KRAUT H. 2000. *Food composition and Nutrition Tables*. Sci. Publ., Stuttgart.
- SHINNICK F., INK S., MARLETT J. 1991. *Dose response to a dietary oat, bran fract in cholesterol fed rats*. J. Nutrit., 120: 562-568.
- YOON S. H., BERGLUND P. T., FASTNAUGHT C. E. 1995. *Evaluation of Selected Barley Cultivars and Their Fractions for β -Glucan Enrichment and Viscosity*. Cereal Chem., 72 (2): 187-190.
- ZAPOROWSKA H. 2002. *Mikroelementy w życiu zwierząt i ludzi*. Wyd. UMCS, Lublin.

Ewa Makarska, L. Rachoń, M. Michalak, G. Szumiło

**ZAWARTOŚĆ β -GLUKANÓW I MAKROSKŁADNIKÓW W OPLEWIONYCH
I NAGOZIARNISTYCH ODMIANACH JĘCZMIENIA I OWSA W PRZYPADKU
ZRÓŻNICOWANEJ OCHRONY CHEMICZNEJ**

Słowa kluczowe: oplewiony, nagoziarnisty, odmiany, jęczmień, owies, makroelementy, β -glukany, ochrona chemiczna.

Abstrakt

Badano zmiany zawartości β -glukanów i makroskładników w oplewionych i nagoziarnistych odmianach jęczmienia (odmian Antek, Rastik) i owsa (odmian Cwał, Cacko). W doświadczeniu uwzględniono 2 poziomy ochrony chemicznej: minimalną – zaprawa nasienna Oxafun T 75 DS/WS i herbicyd Mustang 306 SE oraz intensywną – zaprawa nasienna, herbicyd, fungicyd Folicur Plus 375 EC i insektycyd Karate Zeon 050 CS. Stwierdzono, że zróżnicowany poziom ochrony chemicznej roślin nie wpłynął istotnie na zmiany zawartości zarówno badanych makroskładników, jak i β -glukanów. W ziarniakach badanych odmian jęczmienia, zarówno oplewionych, jak i nagoziarnistych, wykazano wyższy poziom β -glukanów w porównaniu z ziarniakami owsa.

**MACROELEMENTS AND β -GLUCAN CONTENT IN HULLY AND HULLLESS
CULTIVARS OF BARLEY AND OATS IN RELATION TO CHEMICAL PROTECTION**

Key words: hully, hullless, cultivars, barley, oats, macroelements, β -glucan, chemical protection.

Abstract

Changes in the content of β -glucans and macroelements in hully and hullless barley (An-tek and Rastik cv.) and oats (Cwał and Cacko cv.) cultivars were monitored in the study. Two chemical protection levels were considered in the experiments: minimum – seed dressing with Oxafun T 75 DS/WS and herbicide Mustang 306 SE, as well as intensive – seed dressing, herbicide, fungicide Folicur Plus 375 EC and insecticide Karate Zeon 050 CS. It was found that the different levels of plant chemical protection did not significantly affect the changes in the content of the macroelements or β -glucans. Kernels of the barley cultivars, both hully and hullless, were characterized by a higher content of higher β -glucans than oats kernels.

Bogusław Makarski, Anna Zadura

**CHANGES IN THE CONTENT
OF MINERAL COMPONENTS IN TISSUES
OF TURKEYS RECEIVING
A SUPPLEMENT OF Cu CHELATE
WITH LYSINE**

**Department of Biochemistry and Toxicology
Agricultural University, Lublin**

INTRODUCTION

Copper is an element that in animal organisms occurs in very small quantities ($1.5\text{--}2.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ body mass in mammals, $1.2\text{--}1.5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ body mass in poultry). It is a component of all animal tissues, but some of them have a special tendency to accumulate this element. The highest copper concentration was found in liver, brain and kidneys (LARBIER, LECLERCQ 1995).

Despite the fact that demand for copper in turkeys is not high, and according to NRC (1984) it equals 6-8 ppm, its limited absorption from natural feeds (about 20% according to the Norms of Poultry Feeding, 1996) caused by antagonistic action of other components may cause secondary deficit of this element in the organism. Among the factors limiting absorption and use of copper the following ones are mentioned: reducing factors (ascorbic acid, cystine, reduced glutation), soluble fractions of non-starch polysaccharides (BEDFORD et al.1991), presence of chelating compounds, and antagonistic action of other mineral components (KORELESKI 1997, BRZOZOWSKA 1998).

Copper absorption is also in a significant way dependent on its chemical form. Copper in the form of inorganic compounds (CuO , CuCl_2 and CuSO_4), as a growth stimulator with a strong anti-microbiological activity has been used for a long time in turkey rearing.

However, now it is thought that mineral-organic structures, that is chelates, are the best source of mineral elements in animal nutrition (KORELESKI 1997, PREŠ 1997). Complexes of elements with amino acids or proteins may be absorbed in an unchanged form by the mucous membrane of the intestines with the use of the amino acids transport system, owing to which they are better absorbed by the organism (ASHMEAD 1993, KORELESKI, 1997). Moreover, it is an advantage of chelate compounds that they do not introduce accompanying elements and contamination that can accumulate in the organism.

CUITUN and GUILLEN (1993), comparing the effects of using mineral supplements in different chemical forms, showed that the use of bioplexes instead of inorganic forms contributed to improving the production results, that is better gains in body weight and superior use of feed by broiler chickens. In numerous studies it was also found that mineral-organic complexes cause an increase in dressing percentage and improve quality of the carcasses (BONOMI et al. 1993, MATYKA, KOROL 1997). On the other hand, FERRARI and CAGLIERO (1993) noted a favorable effect of amino acid chelates on the functions of the immune system, improvement of the health condition and vitality of the chickens. In our own studies (MAKARSKI et al. 2002) a favorable effect of chelate compounds was found on formation of biochemical and hematological indices in turkey blood.

The aim of the present study was to define the effect of copper in the form of chelate with lysine as a supplement added to drinking water on body weight and accumulation of mineral components in selected turkey tissues.

MATERIAL AND METHODS

The study was conducted on 200 turkeys of the heavy type Big-6 during 16-week rearing. The birds were kept in the same zoo-hygienic conditions, optimal for fattening of slaughter turkeys. During the whole study the turkeys received *ad libitum* typical feed mixtures available on the Polish market, they had free access to water and remained under constant care of a veterinary doctor.

In the third week of rearing the birds were divided into two equal groups and the differentiating factor between the groups was copper supplementation. Group I was the control, whereas the experimental Group II received a supplement of chelate Cu with lysine in the amount of 10

mg Cu·dm⁻³H₂O. Because of possible antagonistic influence of various components of feed mixtures on Cu absorption, the experimental preparation was added to drinking water (SZKUDELSKI 1995, BRZOZOWSKA 1998). The bioplex used in the experiment was a complex combination of the amino acid and Cu in the ratio 2:1, and it was prepared in the laboratory of the Biochemistry and Toxicology Department AU in Lublin

After the rearing was finished, 10 turkeys were selected at random from each groups, weighed and slaughtered. During the dissection (HAHN, SPINDER 2002) the mass of breast and thigh muscles, livers and kidneys was determined. In the samples of tissues and in all the mixtures used during the experiment, after wet mineralization in HClO₄ and HNO₃ (in the ratio 5:1) the basic mineral elements content was determined. This was done by way of atomic absorption spectrophotometry (AAS) on the UNICAM 939 apparatus.

The data were subjected to statistical analysis using the Statistica 5.0 PL 97 programme with the ANOVA one way factor analysis, accepting the significance levels of 0.05 and 0.01.

RESULTS AND DISCUSSION

Table 1 presents concentrations of selected mineral elements in the feeds used in turkey nutrition. Analysis of the results showed that Cu, Zn and Fe content was higher than the level recommended by the Polish norms (*Norms for Poultry Feeding* 1996) and NCR (1984). The Cu level in the mixtures was considerably higher than the turkey requirement, although it did not pose a threat to the health of turkeys since, as the Norms for Poultry Feeding (1996) state, those birds are highly tolerant to the excess of this element and it is only the Cu concentration 25-fold higher than the organism's requirement that may prove toxic.

Zinc requirement in turkeys (depending on the stage of rearing) is 70-90 mg in 1 kg feed. The results presented in the table show that only mixtures used between 5th and 12th week of the turkeys' life contained slightly more zinc than required by turkeys.

The iron level in turkey feeds recommended by NRC (1984) is 50-80 mg·kg⁻¹, whereas in the analyzed mixtures the content of this microelement was between 136 and 178 mg·kg⁻¹. Negative results of an increased concentration of Fe in feeds are rarely observed in practice, nevertheless increasing the recommended dose, which meets the requirement, by 15- to 20-fold may result in toxic effects. NOY et al. (1994) point that with the requirement equals 60 mg·kg⁻¹ and the minimum toxic dose of Fe is as much as 2000 mg·kg⁻¹.

Tabela 1
Table 1Zawartość elementów mineralnych w mieszankach pełnoporcjowych dla indyków
Mineral elements content in the feed mixtures for the turkeys

Mieszanki Mixtures	Składniki mineralne – Mineral components				
	Ca (g·kg ⁻¹)	Mg (g·kg ⁻¹)	Cu (mg·kg ⁻¹)	Zn (mg·kg ⁻¹)	Fe (mg·kg ⁻¹)
I 1.-4. tydzień odchowu rearing week	5.7590	1.2680	48.480	87.000	136.00
II 5.-8. tydzień odchowu rearing week	4.8420	1.3490	39.324	100.00	157.00
II 9.-12. tydzień odchowu rearing week	5.5430	1.5140	53.234	106.00	170.00
IV 13.-16. tydzień odchowu rearing week	4.9580	1.1020	25.646	81.000	178.00

Tabela 2
Table 2Średnie masy ciała i tkanek indorów po 16 tygodniach odchowu
Average mass of turkey bodies and tissues after 16 weeks' rearing

Wyszczególnienie – Specification	Grupy – Groups	
Masa ciała (g) Body mass	14140 ^b ± 310.0	15050 ^a ± 790.0
Masa mięśni piersiowych (g) Breast muscle mass	3460.0 ± 330.0	3370.0 ± 220.0
Masa mięśni udowych (g) Thigh muscle mass	1390.0 ± 160.0	1770.0 ± 910.0
Masa wątroby (g) Liver mass	185.45 ± 19.12	162.66 ± 15.73
Masa nerek (g) Kidneys mass	41.640 ± 1.80	43.810 ± 8.26

a, b – różnice istotne statystycznie gdy $p \leq 0,05$ – statistically significant differences at $p \leq 0.05$

All the mixtures used in the experiment contained the optimum level of Mg, but the Ca concentration was lower than the determined requirement (*Norms of Poultry Feeding 1996*). According to LARBIER and LECLER-CQ (1995), a moderate deficiency of this element clearly affects the growing process of very young turkeys, whereas at the later stage of their lives it does not have any bad influence on the birds' organisms.

Tabela 3
Table 3Zawartość elementów mineralnych w tkankach indorów
Content of mineral elements in turkey tissues

Wyszczególnienie Specification		Składniki mineralne – Mineral components (mg·kg ⁻¹)				
		Ca	Mg	Cu	Zn	Fe
Mięśnie piersiowe Breast muscles	I	29.4 ^a ±7.16	240.0±28.9	1.98±0.28	10.8±2.04	15.8±1.64
	II	19.6 ^b ±5.77	250.6±25.6	3.31±0.65	12.8±2.28	18.0±4.24
Mięśnie udowe Thigh muscles	I	22.0 ^b ±4.41	150.2±13.0	2.17±1.94	25.8±3.49	21.4±1.14
	II	38.8 ^a ±15.51	164.2±15.1	3.89±1.10	31.8±6.91	24.6±3.78
Wątroba Livers	I	24.0±4.41	185.4±26.9	19.77±5.33	30.2±2.18	83.6±11.82
	II	32.8±13.16	190.8±18.0	23.08±3.14	30.6±3.97	84.4±13.11
Nerki Kidneys	I	58.8±7.60	140.8±6.9	4.52±0.34	18.6±1.14	72.4±17.21
	II	67.4±8.41	134.6±6.2	4.83±0.43	19.6±0.89	73.0±8.06

I – grupa kontrolna – control group

II – grupa doświadczalna – experimental group

a, b – różnice istotne statystycznie gdy $p \leq 0,05$ – statistically significant differences at $p \leq 0.05$

A supplement of Cu chelate with lysine in the amount of 10 mg Cu·dm⁻³ H₂O used in group II increased the final body mass of the birds as compared with the control group (Table 2), and the differences were confirmed statistically ($p=0.05$). Efficiency of using increased doses of copper (from 125 to 250 mg·kg⁻¹ feed in the form of CuSO₄) as growth stimulators in chickens was experimentally proven by other authors (PESTI, BAKALI 1996). On the other hand, studies on turkeys by POLONIS et al. (1999) and on chickens by POTT et al. (1994) did not confirm significant usefulness of Cu for stimulating birds' growth.

The mass of turkey tissues did not show greater differences between the groups, although it is worth mentioning that in birds whose diet was enriched with a supplement of copper, a slight increase of the mass of thigh muscles and kidneys was noticed.

Table 3 presents determination of the mineral components in turkey tissues. In breast muscles of the birds receiving a supplement of copper a statistically significant decrease in Ca level was noted, whereas the content of Mg, Cu, Zn and Fe was not considerably different in between the groups. In thigh muscles of the turkeys of the group supplemented with chelate an increase in the content of all the analyzed mineral components was observed, but statistically significant differences were found only in the Ca level.

A similar tendency was noticed in livers. The level of all determined mineral elements in the experimental group was higher than the results found in the control group, whereas in the kidneys of birds whose diet was enriched by a supplement of Cu a decrease was found in Mg content and a slight increase in accumulation of other mineral elements.

Because of the Cu supplement used in the experiment, retention of this component in the tissues as especially carefully studied. The highest Cu concentration was determined in livers, and the lowest level of the element was found in breast muscles. Similar results were obtained in our earlier studies (MAKARSKI et al. 2004), and those reported by in other authors (POLONIS et al. 1999) dealing with absorption of copper from different chemical compounds.

CONCLUSION

1. The feed mixtures used in turkey nutrition contained a lowered, as compared to the requirements, level of Ca and an increased Cu, Zn and Fe concentration, which, however, did not influence the birds' health.

2. A supplement of Cu chelate with lysine in the amount of 10 mg Cu·dm⁻³H₂O caused an increase in the final body mass of the turkeys, but it did not considerably influence the mass of the analyzed tissues.

3. Supplementing with a bioplex affected statistically significantly the Ca content, which fell in breast muscles and rose in thigh muscles of the turkeys.

4. Livers were characterized by the highest retention of Cu, whereas the least amounts of this element were accumulated in breast muscles of the birds.

5. A long-term application of copper did not result in excessive accumulation of this element in kidneys and muscles of turkeys and did not pose a threat to consumers' health, as the copper content in these tissues did not exceed the permissible norms (5 mg·kg⁻¹; according to PN-A-86524:1994).

REFERENCES

- ASHMEAD H.D. (ed.) 1993. *The roles of amino amid chelates in animal nutrition*. Park Ridge, New Jersey, USA, Noyes Publications, 479.
- BEDFORD M.R., CLASSEN H.L., CAMPBELL G.L. 1991. *The effect of pelleting, salt and pentosanase on the viscosity of intestinal contents and performance of broilers fed rye*. *Poult. Sci.*, 70: 1571-1577.
- BONOMI A., QUARANTELLI A., SUPERCHI P., SABBINO A., BOLSI B. 1993. *The use of amino acid chelates in growing turkeys*. In: *The roles of amino amid chelates in animal nutrition*. Ed. ASHMEAD H.D. Park Ridge, New Jersey, USA, Noyes Publ., 330-348.

- BRZOZOWSKA A. 1998. *Interactions between iron, zinc and copper and their consequences for nutritional practice*. Pol. J. Food Nutr. Sci., 7/48 (4): 603-616.
- CUITUN L., GUILLEN E. 1993. *Growth rates and feed conversion in broiler chicks fed amino acid chelates*. In: Ed. Ashmead H.D. *The roles of amino amid chelates in animal nutrition*. Park Ridge, New Jersey, USA, Noyes Publications, 318-329.
- FERRARI A., CAGLIERO G. 1993. *The role of amino amid chelates in overcoming the malabsorption syndrome in poultry*. In: *The roles of amino amid chelates in animal nutrition*. Ed. ASHMEAD H.D. Park Ridge, New Jersey, USA, Noyes Publ., 349-365.
- HAHN G., SPINDLER M. 2002. *Method of dissection of turkey carasses*. World's Poul. Sci. J., 58, 2:179-197.
- KORELESKI J. 1997. *Aktualne zagadnienia badawcze z zakresu mineralnego żywienia drobiu*. II Konf. Nauk. nt.: *Związki mineralne w żywieniu zwierząt*. Kraków, 43-60.
- LARBIER M., LECLERCQ B. 1995. *Żywnienie drobiu*. PWN, Warszawa.
- MAKARSKI B., POLONIS A., CZECH A., SEMBRATOWICZ I. 2002. *Wpływ miedzi pochodzącej ze związków nieorganicznych i chelatów na wskaźniki krwi i wyniki produkcyjne indyków*. Ann. UMCS, 20 (41): 287-293.
- MAKARSKI B., POLONIS A., MAKARSKA E. 2004. *Zawartość miedzi w tkankach indyczek otrzymujących jej dodatek w różnych formach chemicznych*. J. Elementol., 9(3): 399-404.
- MATYKA S., KOROL W. 1997. *Struktury mineralno-organiczne (biopleksy) w produkcji i użytkowaniu pasz przemysłowych*. II Konf. Nauk. nt.: *Związki mineralne w żywieniu zwierząt*, Kraków, 67-84.
- National Research Council (NRC) 1984. *Nutritional requirements of poultry*. 8th ed. Nat. Acad. Sci., Washington D. C.
- Normy Żywienia Drobiu 1996. *Zalecenia żywieniowe i wartość pokarmowa pasz*. Red. S. SMULIKOWSKA. Wyd. 3, IFiZZ PAN, Jabłonna.
- NOY Y., FRISCH Y., RAND N., SKLAN D. 1994. *Trace mineral requirements in turkeys*. World's Poul. Sci., 50, 253-268.
- PESTI G. M., BAKALLI R. I. 1996. *Studies on the feeding of cupric sulfate perhydrate and cupric citrate to broiler chickens*. Poul. Sci., 75: 1086-1091
- POLONIS A., MAKARSKI B., PRACZYK M., TRAWIŃSKA B. 1999. *Badania retencji miedzi z różnych związków w wybranych tkankach indyków*. Zesz. Nauk. PTZ, 45: 59-63.
- POTT E., HENRY P.R., AMMERMAN C.B., MERRIT A.M., MADISON J.B., MIKS R.D. 1994. *Relative bioavailability of copper in a copper-lisyn complex for chicks and lambs*. Anim. Feed Sci. Technol., 45: 193-203.
- PREŚ J., KINAL S., JAMROZ D. 1997. *Mikroelementy w żywieniu zwierząt*. VIII Symp. Drob. pt.: *Aspekty zootechniczno-weterynaryjne chowu drobiu grzebiącego ze szczególnym uwzględnieniem indyków*. Polanica Zdrój, 26-28.
- SZKUDELSKI T. 1995. *How does phytic acid decrease the absorption of elements in the digestive tract*. J. Amin. Feed Sci., 4: 77-82.

Bogusław Makarski, Anna Zadura

**ZMIANY ZAWARTOŚCI SKŁADNIKÓW MINERALNYCH W TKANKACH INDYKÓW
OTRZYMUJĄCYCH DODATEK CHELATU Cu Z LIZYNĄ**

Słowa kluczowe: miedź, indyki, składniki mineralne, tkanki.

Abstrakt

Badania przeprowadzono na 2 grupach indorów typu Big-6 podczas 16-tygodniowego odchowu. Czynnikiem doświadczalnym był dodatek miedzi w formie chelatu z lizyną w ilości 10 mg $\text{Cu} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}$.

Celem badań było określenie wpływu miedzi jako dodatku do wody pitnej na masę ciała oraz kumulację składników mineralnych w wybranych tkankach indyków.

Wykazano, że dodatek chelatu spowodował zwiększenie końcowej masy ciała indorów, natomiast nie wpłynął w znaczący sposób na masę analizowanych tkanek. Stwierdzono, że zastosowanie Cu wpłynęło na wzrost zawartości Cu, Zn i Fe we wszystkich badanych tkankach. Największą retencję Cu wykazano w przypadku wątroby, natomiast najmniejsze ilości tego pierwiastka kumulowały się w mięśniach piersiowych ptaków. Długotrwała aplikacja miedzi nie spowodowała nadmiernej kumulacji tego składnika w nerkach i mięśniach indyków, co nie stanowiło zagrożenia dla zdrowia konsumentów, gdyż jej zawartość nie przekraczała dopuszczalnych norm ($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; wg PN-A-86524:1994).

**CHANGES IN THE CONTENT OF MINERAL COMPONENTS IN TISSUES
OF TURKEYS RECEIVING A SUPPLEMENT OF Cu CHELATE WITH LYSINE**

Key words: copper, turkeys, mineral components, tissues.

Abstract

Investigations were performed using 2 groups of turkeys Big-6 type turkeys during 16 - week rearing. Addition of copper in the form of chelate with lysine in the amount of 10 mg $\text{Cu} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{O}$ was an experimental factor.

The aim of the present study was to define the effect of copper, as a supplement to drinking water on body mass and on accumulation of mineral components in selected turkey tissues.

Analysis of the obtained results has shown that a supplement of chelate caused an increase of the final body mass of the turkeys, but it did not considerably influence the mass of the analyzed tissues. It was found that the copper affected the increase of Cu, Zn and Fe contents, in all tissues studied. Livers were characterized by the highest Cu retention, whereas the least amounts of this element were accumulated in breast muscles of the birds.

A long application of copper did not effect an excessive accumulation of this mineral component in kidneys and muscles of turkeys and did not pose a threat for the consumers' health, as the copper content in these tissues did not exceed the permissible norms ($5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; according to PN-A-86524:1994).

Tadeusz Paszko

**WPŁYW KONKURENCJI MIĘDZY Cr^{3+}
I Cu^{2+} A Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} LUB Zn^{2+}
NA WIELKOŚĆ ICH SORPCJI
ORAZ DESORPCJI W GLEBIE PŁOWEJ
WYTWORZONEJ Z PYŁU
(HAPLIC LUVISOLS)**

**Katedra Chemii
Akademia Rolnicza w Lublinie**

WSTĘP

Obserwowany w ostatnich dekadach wzrost zawartości metali ciężkich na terenach użytkowanych rolniczo, m.in. w wyniku opadania pyłów przemysłowych, zanieczyszczeń pochodzących z ciągów komunikacyjnych, stosowania nawozów mineralnych, rolniczego zagospodarowania osadów ściekowych, stwarza konieczność podjęcia badań, wśród nich procesów sorpcji i uwalniania jonów metali ciężkich decydujących o ich retencji w powierzchniowej warstwie gleby, przemieszczaniu się w profilu glebowym oraz dostępności dla roślin (MCBRIDE 1994).

Na przebieg procesów sorpcyjno-desorpcyjnych jonów metali ciężkich wpływają m.in. konkurencyjne oddziaływania między nimi do centrów sorpcyjnych gleby (GORLACH, GAMBUS 1992). Badania o tej tematyce prowadzone są od wielu lat, ale liczba prac dotyczących oddziaływań między Cr^{3+} i Cu^{2+} oraz z jonami innych metali ciężkich jest niewielka. GĄSZCZYK MUSZYŃSKI

(1999) oraz Gąszczyk i in. (2002) wykazali w układach dwuskładnikowych zmniejszenie sorpcji Cr^{3+} przez kationy Pb^{2+} oraz Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} i Cd^{2+} przez Cr^{3+} , a w układach trójskładnikowych zmniejszenie sorpcji Cd^{2+} przez Cu^{2+} i Cr^{3+} oraz Ni^{2+} przez Cu^{2+} i Cr^{3+} . PASZKO (2006), badając konkurencyjne oddziaływania między Cr^{3+} i Cu^{2+} a kationami innych metali ciężkich w glebie płowej wytworzonej z piasku gliniastego, zaobserwował, że wpływały one na wielkość sorpcji oraz desorpcji jonów wszystkich metali.

Celem badań przeprowadzonych w materiale glebowym pochodzącym z gleby płowej wytworzonej z pyłu (Haplic Luvisols) było określenie wpływu konkurencyjnych oddziaływań na wielkość sorpcji kationów metali ciężkich w trójskładnikowych układach Cr^{3+} , Cu^{2+} i Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} lub Zn^{2+} , w odniesieniu do doświadczeń w układach dwu- i jednoskładnikowych oraz określenie dla tych kationów udziału sorpcji niespecyficznej i specyficznej.

MATERIAŁ I METODY

Do badań wybrano materiał glebowy pobrany z poziomu A_p gleby płowej wytworzonej z pyłu (Haplic Luvisols). Próbkę gleby wysuszono na powietrzu, po czym przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm i uśredniono. Podstawowe właściwości fizykochemiczne materiału glebowego były następujące: zawartość frakcji $\phi < 0,02$ mm – 39%, pH w KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ – 4,3, powierzchnia właściwa (całkowita) – $20,05 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, zawartość C_{org} – 0,88%, suma zasadowych kationów wymiennych – $37,0 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, kwasowość hydrolityczna – $40,5 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, całkowita zawartość Cr – $32,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, całkowita zawartość Cu – $6,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, całkowita zawartość Fe – $1,13 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, całkowita zawartość Mn – $0,05 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Kolumnę zawierającą 100 g materiału glebowego nasycono wodą dejonizowaną wprowadzaną od dołu z prędkością $1,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Następnie, ze stałą prędkością $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, wkraplano 140 cm^3 jednoskładnikowego roztworu CrCl_3 lub CuCl_2 (o stężeniu odpowiednio $0,033$ i $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), dwuskładnikowego CrCl_3 i CuCl_2 (stężenia wynosiły $0,016$ i $0,025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) lub roztworów trójskładnikowych CrCl_3 , CuCl_2 i CdCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ lub ZnCl_2 (o stężeniach $0,0111$, $0,0166$ i $0,0166 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). W przeprowadzanych z tą samą prędkością kolejnych etapach doświadczenia przepuszczano przez kolumnę 140 cm^3 wody dejonizowanej, 320 cm^3 roztworu CaCl_2 o stężeniu $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz 200 cm^3 roztworu kwasu azotowego(V) i kwasu chlorowodorowego o stężeniu każdego z nich $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

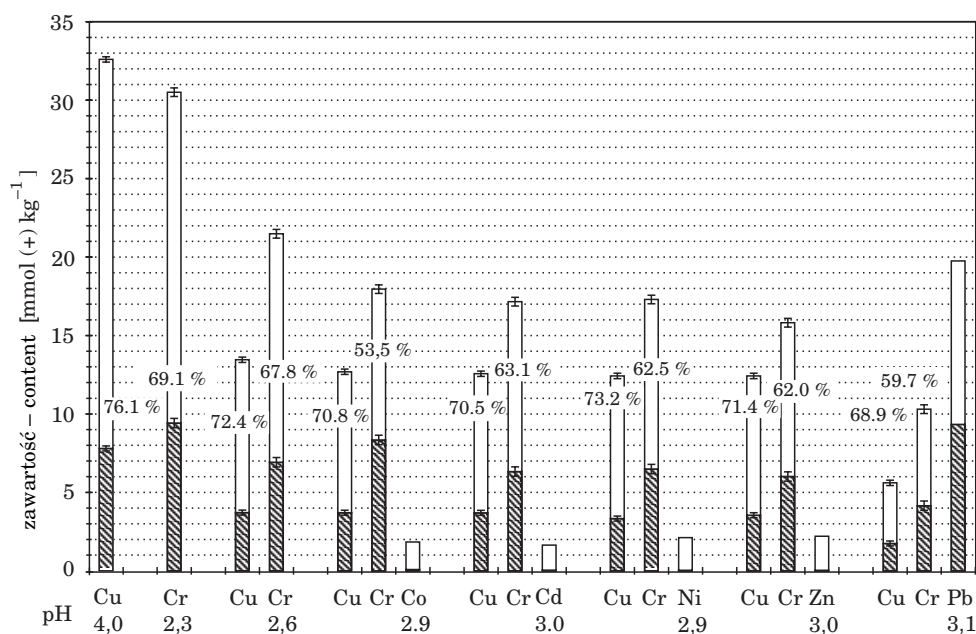
Ze względu na konieczność uwzględniania w wynikach poprawki na częściową desorpcję przez roztwór HNO_3 i HCl metali naturalnie zawartych w materiale glebowym, w osobnym doświadczeniu przez kolumnę przepuszczono 200 cm^3 tego roztworu i oznaczono metale w wycieku. Roztwór powodował desorpcję $0,0066 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cr}^{3+}$ i $0,0036 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$.

Przedstawione w pracy zawartości metali ciężkich, oznaczone w wycieku roztworu kwasów, zostały pomniejszone o te ilości.

Każde z doświadczeń przeprowadzono w dwóch powtórzeniach. Wyciek z kolumny glebowej z poszczególnych etapów doświadczenia zbierano w 10 cm³ porcje z użyciem kolektora frakcji. Metale oznaczano metodą płomieniowej absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej (FAAS). Pomiary odczynu roztworów metali ciężkich wykonano pH-metrem CP-315. Analizę statystyczną wykonano korzystając z programu Statgraphics Plus V. 3.1.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Z przedstawionych na rysunku 1 zawartości Cr³⁺ i Cu²⁺ po elucji wodą wynika, że w układach jednoskładnikowych sorpcja jonów każdego metalu była większa niż w układzie dwuskładnikowym, a ta większa niż w ukła-



Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w materiale glebowym po elucji wodą: □ frakcja ulegająca desorpcji roztworem CaCl₂ (oraz % desorpcji),

▤ nie zdesorbowana pozostałość. Słupki – największe istotne różnice dla sorpcji całkowitej i specyficznej na poziomie ufności 95% (test Tukeya)

Fig. 1. Heavy metal content in soil material after elution with water: □ fraction desorbed with the CaCl₂ solution (and desorption in %), ▤ non-desorbed remains.

The bars – highest significant differences for the total and specific sorption at confidence level 95% (Tukeys test)

dach trójskładnikowych. Wykonana analiza wariancji potwierdziła, że różnice są istotne statystycznie. W układzie dwuskładnikowym sorpcja Cu^{2+} była w większym stopniu ograniczana przez sorpcję Cr^{3+} niż Cr^{3+} przez Cu^{2+} . W układach trójskładnikowych istotnie najmniejszą sorpcję Cr^{3+} i Cu^{2+} wykazano w obecności Pb^{2+} .

Desorpcja roztworem CaCl_2 o stężeniu $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ umożliwiła ilościowe oznaczenie frakcji jonów metali ciężkich zasorbowanych niespecyficznie (BOGACZ 1996, McLAREN, CRAWFORD 1973), będących łatwo dostępnymi dla roślin (RIMMER, LUO 1996). Jony metali ciężkich niepodatne na desorpcję tym roztworem (zdesorbowane roztworami HCl i HNO_3) są uznawane za zasorbowane specyficznie (BOGACZ 1996, McLAREN, CRAWFORD 1973).

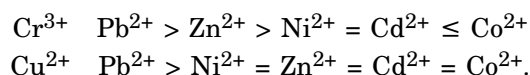
Tabela 1
Table 1

Zależność całkowitej (S_{tot}), niespecyficznej (S_{nsp}) lub specyficznej (S_{sp}) sorpcji Cr^{3+} i Cu^{2+} [$\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$] od sorpcji kationów innych metali S_{Me} [$\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$]
Dependence of total (S_{tot}), non-specific (S_{nsp}) or specific (S_{sp}) sorption of Cr^{3+} and Cu^{2+} [$\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$] on sorption of the other metal cations S_{Me} [$\text{mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$]

Kationy Cations	Model	$p^{(1)}$	$p\text{Cu}^{(2)}$	$p\text{Me}^{(3)}$	R^2
Cr^{3+}	$S_{tot-Cr} = 31.00 - 0.94 \cdot S_{tot-Cu} - 0.79 \cdot S_{tot-Me}$	0.0001	0.0000	0.0005	97.37%
	$S_{nsp-Cr} = 20.80 - 0.85 \cdot S_{nsp-Cu} - 1.14 \cdot S_{nsp-Me}$	0.0002	0.0001	0.0006	96.78%
	$S_{sp-Cr} = 10.72 - 1.22 \cdot S_{sp-Cu} - 0.47 \cdot S_{sp-Me}$	0.0085	0.0036	0.0305	85.14%
Cu^{2+}	$S_{tot-Cu} = 32.47 - 1.03 \cdot S_{tot-Cr} - 0.83 \cdot S_{tot-Me}$	0.0001	0.0000	0.0005	97.45%
	$S_{nsp-Cu} = 24.04 - 1.14 \cdot S_{nsp-Cr} - 1.33 \cdot S_{nsp-Me}$	0.0002	0.0001	0.0006	96.87%
	$S_{sp-Cu} = 7.99 - 0.69 \cdot S_{sp-Cr} - 0.36 \cdot S_{sp-Me}$	0.0078	0.0036	0.0276	85.68%

$p^{(1)}$, $p\text{Cu}^{(2)}$, $p\text{Me}^{(3)}$ – wartości dotyczą całego równania lub jego odpowiednich członów – values relate to the whole equation or to its relevant parts

Analiza regresji wielorakiej (tab. 1) wykazała, że wielkość sorpcji Cr^{3+} i Cu^{2+} niespecyficznej, specyficznej oraz całkowitej (tzn. niespecyficznej i specyficznej) w materiale glebowym była uzależniona od oddziaływań między jonami wszystkich metali znajdujących się w kompleksie sorpcyjnym. Uwidoczniły się w szczególności duże wartości R^2 oraz poziomy istotności dla sorpcji całkowitej i niespecyficznej – wpływ konkurencji na wielkość sorpcji Cr^{3+} i Cu^{2+} był tutaj wyraźnie widoczny. Efektywność wpływu jonów trzeciego pierwiastka na wielkość sorpcji Cr^{3+} i Cu^{2+} w układach trójskładnikowych przedstawia poniższe zestawienie:



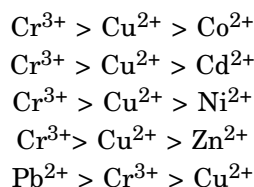
Mniejsze wartości R^2 , przy niższych poziomach istotności dla sorpcji specyficznej, były najprawdopodobniej spowodowane sorpcją jonów Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} na tym samym poziomie ilościowym, co frakcja ich naturalnych zawartości w glebie podatna na desorpcję roztworami HNO_3 i HCl . Przyczyniło się to do powstania większego błędu oznaczenia (wartości p są dla tych jonów największe). Analiza regresji wielorakiej nie wykazała natomiast zależności między wielkością sorpcji kationów badanych metali a wartościami pH użytych do badań roztworów. Można to tłumaczyć wąskim zakresem wartości pH w badanych układach (rys. 1), w innych bowiem badaniach o podobnej tematyce zależności takie występowały (PASZKO 2003).

Sorpcja specyficzna Cr^{3+} w układzie jednoskładnikowym wyniosła $9,42 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{HSD}_{0,05} = 0,60$), w układzie dwuskładnikowym $6,92 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$; w układach trójskładnikowych mieściła się w zakresie $4,15 - 8,34 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$. Sorpcja specyficzna Cu^{2+} w układzie jednoskładnikowym wyniosła $7,81 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ ($\text{HSD}_{0,05} = 0,32$), w dwuskładnikowym $3,71 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, a w układach trójskładnikowych w zakresie $1,75 - 3,70 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$.

Porównanie ilości kationów Cr^{3+} i Cu^{2+} zasorbowanych specyficznie (uważanych za mało mobilne i jedynie potencjalnie dostępne dla roślin (MCBRIDE 1994)) z zawartościami dopuszczalnymi w wierzchniej warstwie gleb uprawnych ($10 - 100 \text{ mg kg}^{-1}$ dla Cr i $25 - 75 \text{ mg kg}^{-1}$ dla Cu (GORLACH, GAMBUŚ 2000), tj. odpowiednio $0,58 - 5,77 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$ i $0,79 - 2,36 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$), pozwala wysunąć przypuszczenie, że pomimo znacznego zmniejszenia sorpcji specyficznej Cr^{3+} i Cu^{2+} w wyniku oddziaływań konkurencyjnych z jonami innych metali ciężkich, kationy te były sorbowane specyficznie w tak dużych ilościach, iż można sądzić, że będą łatwo dostępne dla roślin tylko w glebie silnie zanieczyszczonej.

Kationy o małym powinowactwie z glebami (Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+}) były w układach trójskładnikowych wypierane ze specyficznych centrów aktywnych przez kationy o dużym powinowactwie (Cr^{3+} , Cu^{2+}). W przedstawionych badaniach sorpcja specyficzna tych kationów była następująca: $\text{Co}^{2+} - 0,08 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd^{2+} , Ni^{2+} i $\text{Zn}^{2+} - 0,04 \text{ mmol}(+) \cdot \text{kg}^{-1}$. Podobną sytuację stwierdzono w doświadczeniach przeprowadzonych w glebie płowej wytworzonej z piasku gliniastego (PASZKO 2006). Można stąd przypuszczać, że w zanieczyszczonej glebie zawierającej większe ilości Cu^{2+} i Cr^{3+} istnieje prawdopodobieństwo wzrostu biodostępności jonów metali ciężkich o małym powinowactwie. Przypuszczenie to jest zgodne z wynikami badań GORLACHA i GAMBUSIA (1992), którzy wykazali, że sorpcja jonów metali ciężkich z roztworów wieloskładnikowych powodowała wzrost ich fitotoksyczności i fitoprzywajalności.

Na podstawie wyrażonej w $\text{mmol}(+)$ sorpcji w trójskładnikowych układach (rys. 1) otrzymano szeregi powinowactwa jonów metali ciężkich:



Są one podobne do otrzymanych w tym samym materiale glebowym przez GAŚCZYKA i MUSZYŃSKIEGO (1999) oraz GAŚCZYKA i in. (2002). Z wyjątkiem układu $\text{Pb}^{2+} - \text{Cr}^{3+} - \text{Cu}^{2+}$, kolejność jest zgodna z sekwencją biorącą za kryterium wartości pK ich pierwszych stałych hydrolizy, co często obserwowano w innych badaniach (ELLIOT i in. 1986, GAMBUŚ 1998). Przedstawione powyżej sekwencje powinowactwa nie są natomiast zgodne z szeregami dla gleby płowej otrzymanej z piasku gliniastego (GAŚCZYK, MUSZYŃSKI 1999, GAŚCZYK i in. 2002, PASZKO 2006). W przeprowadzonych w tej glebie doświadczeniach kationami o największym powinowactwie były Pb^{2+} lub Cu^{2+} , a kationy Cr^{3+} znajdowały się na drugim miejscu. Zatem o kolejności w szeregu powinowactwa decydują w większym stopniu właściwości gleby niż kationów metali.

WNIOSKI

1. Konkurencja między jonami metali ciężkich o centra sorpcyjne miała wpływ na sorpcję Cr^{3+} i Cu^{2+} . Zarówno sorpcja niespecyficzna, jak i specyficzna uległa zmniejszeniu w wyniku oddziaływań konkurencyjnych. Ponieważ pierwiastki te były w dużych ilościach sorbowane specyficznie, w doświadczeniu potwierdzono, że ich mobilność i dostępność dla roślin była niewielka.

2. W obecności Cr^{3+} i Cu^{2+} kationy Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} i Cd^{2+} były sorbowane głównie w centrach niespecyficznych, w minimalnym stopniu w specyficznych centrach aktywnych. Można stąd sądzić, że w glebach zanieczyszczonych wieloma metalami ciężkimi, mobilność i dostępność dla roślin jonów metali ciężkich o małym powinowactwie z glebą może być zwiększona.

PIŚMIENNICTWO

- BOGACZ W. 1996. *Badania nad formami mikroelementów w glebach Belgii. Cz.1. Procedura frakcjonowania metali w glebach*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 434: 1011-1015.
- ELLIOT H.A., LIBERATI M.R., HUANG C.P. 1986. *Competitive adsorption of heavy metals by soils*. J. Environ. Qual., 15: 215-219.
- GAMBUŚ F. 1998. *The influence of soil reaction on solubility of heavy metals in soil and their availability to plants*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 456: 71-81.
- GAŚCZYK R., MUSZYŃSKI P. 1999. *Sorpcja konkurencyjna kationów chromu (III) w glebach mineralnych*. Ochr. Środ. Zas. Nat., 18: 339-346.

- GAŚCZYK R., MUSZYŃSKI P., SZEREMETA J. 2002. Wpływ kationów Cr^{3+} i Ni^{3+} na równowagi jonowe Cd^{2+} i Cu^{2+} w kompleksie sorpcyjnym gleb mineralnych. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 482: 165-171.
- GORLACH E., GAMBUŚ F. 1992. A study of the effect of sorption and desorption of selected heavy metals in soils on their uptake by plants. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 398: 47-52.
- GORLACH E., GAMBUŚ F. 2000. Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie). Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 472: 275-296.
- MCBRIDE M.B. 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York, Oxford.
- MCLAREN R.G., CRAWFORD D.V. 1973. *Studies on soil copper*. I. The fractionation of copper in soils. J. Soil Sci., 24: 172-181.
- PASZKO T. 2003. Effect of interactions between Cu^{2+} , Co^{2+} and Pb^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} or Cd^{2+} on their sorption and mobility in grey-brown podzolic soils. Pol. J. Soil Sci., 36/2: 121-128.
- PASZKO T. 2006. Wpływ konkurencyjnych oddziaływań Cr^{3+} i Cu^{2+} z Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} lub Zn^{2+} na wielkość ich sorpcji oraz desorpcji w poziomie Ap gleby płowej wytworzonej z piasku gliniastego (Podzoluvisols). Roczn. Glebozn. (w druku).
- RIMMER D.L., LUO Y. 1996. Zn-Cu interaction affecting Zn adsorption and plant availability in a metal-contaminated soil. Pedosphere, 6: 335-339.

Tadeusz Paszko

**WPŁYW KONKURENCJI MIĘDZY Cr^{3+} I Cu^{2+} A Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} LUB Zn^{2+}
NA WIELKOŚĆ ICH SORPCJI ORAZ DESORPCJI W POWIERZCHNIOWYM
POZIOMIE GLEBY PŁOWEJ WYTWORZONEJ Z PYŁU (HAPLIC LUVISOLS)**

Słowa kluczowe: gleba, chrom, miedź, sorpcja konkurencyjna, desorpcja.

Abstrakt

W badaniach modelowych określano (w układach trójskładnikowych) wpływ Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} na sorpcję i desorpcję Cr^{3+} i Cu^{2+} w powierzchniowej warstwie gleby płowej wytworzonej z pyłu (Haplic Luvisols). Wyniki porównano z doświadczeniami przeprowadzonymi w układach jedno- i dwuskładnikowych. Kationy Cr^{3+} miały wpływ na wielkość niespecyficzną i specyficzną sorpcji Cu^{2+} , i odwrotnie. W układach trójskładnikowych oba rodzaje sorpcji tych kationów były ograniczane najbardziej efektywnie przez Pb^{2+} i w małym stopniu przez kationy Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Zn^{2+} . Kationy Cr^{3+} i Cu^{2+} ograniczały najbardziej sorpcję specyficzną Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} i Zn^{2+} , i w mniejszym stopniu ich sorpcję niespecyficzną.

INFLUENCE OF COMPETITION BETWEEN Cr^{3+} AND Cu^{2+} WITH Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} OR Zn^{2+} ON VOLUME OF THEIR SORPTION AND DESORPTION IN THE TOP HORIZON OF GREY-BROWN PODZOLIC SOIL DERIVED FROM SILT (HAPLIC LUVISOLS)

Key words: soil, chromium, copper, competitive sorption, desorption.

Abstract

Model testing of the influence of Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on Cr^{3+} and Cu^{2+} sorption and desorption in three-component systems in the top horizon of grey-brown podzolic soil derived from silt (Haplic Luvisols) was performed. The results were compared with experiments carried out with one- and two-component sets. Cr^{3+} cations had an effect on the volume of non specific and specific Cu^{2+} sorption and vice versa. In three-component systems, both kinds of sorption of these cations were limited most effectively by Pb^{2+} and, to a small degree, by Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} cations. Cr^{3+} and Cu^{2+} cations diminished most significantly the specific sorption of Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{3+} and Zn^{2+} and, to a lesser extent, their non specific sorption.

**Elżbieta Rusinek, Katarzyna Ognik,
Iwona Sembratowicz, Jerzy Truchliński**

**WPLYW WARUNKÓW SIEDLISKA
NA BIOAKUMULACJĘ MAKROELEMENTÓW
ORAZ PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH
W WYBRANYCH OWOCACH
Z REJONU LUBELSZCZYZNY**

**Katedra Biochemii i Toksykologii
Akademia Rolnicza w Lublinie**

WSTĘP

Zanieczyszczenie środowiska, a tym samym i żywności, metalami ciężkimi stanowi istotny problem zdrowotny. Ołów i kadm zaliczane są do priorytetowych zanieczyszczeń żywności, tzn. stwarzających największe zagrożenie dla zdrowia ludzkiego zarówno ze względu na ich właściwości toksykologiczne, jak i powszechność występowania. Również Na, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe, Mn – pierwiastki, które w określonych ilościach są niezbędne do właściwego przebiegu procesów fizjologicznych w organizmach żywych – w ilościach nadmiernych stanowią zagrożenie dla zdrowia (WOJCIECHOWSKA i in. 1995). W dostępnym piśmiennictwie napotkano niewiele prac, w których oznaczano zawartość makro- i mikroelementów w owocach z rejonu wschodniej Polski. Większość dotychczasowych badań obejmujących wpływ warunków siedliskowych na zawartość składników mineralnych w owocach była wykonywana w Polsce głównie w rejonach objętych znaczną emisją zanieczyszczeń prze-

mysłowych lub pochodzących z upraw towarowych (CHORAŻY i in. 1987, SZYM-CZAK i in. 1993, WOŹNIAK, POKORSKA 1999).

Celowe zatem wydało się określenie zawartości makroelementów oraz pierwiastków śladowych w wybranych owocach pozyskanych z rejonu Lubelszczyzny.

MATERIAŁ I METODY

Przedmiotem badań były popularne owoce ogrodowe: w tym jagodowe – porzeczka czerwona, porzeczka czarna, malina, krajowe winogrona białe oraz owoce pestkowe – śliwka węgierka. Próbkę do badań pobrano w województwie lubelskim na terenach uznanych za potencjalnie zanieczyszczone (ogrody działkowe w Lublinie) oraz oddalone o ok. 20–30 km od aglomeracji miejskiej (ogrody wiejskie w Krężnicy Jarej, Tarle, Wąwolnicy). W sposób losowy pobrano 46 próbek owoców z obu terenów, w tym po 5 próbek porzeczki czarnej, czerwonej i maliny oraz po 4 próbki śliwki i winogron. Owoce zbierano w 2004 r. po osiągnięciu przez nie pełnej dojrzałości zbiorczej: porzeczki i maliny w miesiącu lipcu, śliwki i winogrona we wrześniu. W przygotowanych próbkach, posługując się techniką atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (ASA), oznaczono zawartość makro- i mikroelementów.

WYNIKI I CH OMÓWIENIE

Kumulacja składników mineralnych w roślinach w dużej mierze zależy od gatunku, siedliska oraz zdolności kumulowania określonych składników z gleby i powietrza.

Wyniki zawartości badanych makroelementów w owocach: porzeczki czarnej, porzeczki czerwonej, maliny, śliwki i winogrona białego, podane w postaci średniej arytmetycznej, zestawiono w tabeli 1.

Z tabeli 1 wynika, że najwyższą koncentrację sodu miały owoce winogrona białego ($85,69\text{--}106,5\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) z ogródków działkowych Lublina i terenów miejskich, najniższą owoce śliwki węgierki ($18,58\text{--}40,83\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Analiza owoców jagodowych i pestkowych wykazała natomiast wyrównaną zawartość potasu i wapnia z wyjątkiem porzeczki czerwonej (K – $587,8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Ca – $402,7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) i porzeczki czarnej (K – $520,7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$; Ca – $502,4\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), zebranych z ogrodów działkowych w Lublinie, których wartości były znacznie wyższe od pozostałych. Najwyższą koncentrację magnezu odpowiednio ($158,1\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i $198,7\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) stwierdzono w owocach maliny zebranej z obu terenów. Najniższą jej zawartość ($53,81\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ – $79,84\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) wykazano w owocach winogrona białego.

Tabela 1
Table 1Zawartość makroelementów w wybranych owocach ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ świeżej masy)
Content of macroelements in selected fruits ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ of fresh mass)

Owoce Fruits	Liczba próbek Number of samples	Sód – Sodium		Potas – Potassium		Wapń – Calcium		Magnez – Magnesium		
		zakres range	wartość średnia mean value odchylenie standardowe standard deviation	zakres range	wartość średnia mean value odchylenie standardowe standard deviation	zakres range	wartość średnia mean value odchylenie standardowe standard deviation	zakres range	wartość średnia mean value odchylenie standardowe standard deviation	
Porzeczka czerwona Redcurrant	5	I	45.21–112.4	78.82±33.61	327.6–541.5	434.5±106.9	26.61–380.5	203.5±176.6	63.26–109.6	86.47±23.21
		II	36.26–45.5	86.75±50.49	456.4–648.4	587.8±51.36	285.2–521.3	402.7±117.5	92.84–162.1	125.6±32.76
Porzeczka czarna Blackcurrant	5	I	39.69–98.26	68.97±29.28	285.8–580.7	433.1±147.3	265.1–417.2	341.1±75.91	65.26–153.2	106.2±40.94
		II	45.53–138.3	87.92±42.39	424.1–557.3	520.7±96.57	449.1–563.2	502.4±53.22	122.2–169.2	144.6±22.31
Malina Raspberry	5	I	58.05–73.81	65.92±7.868	298.5–521.9	410.2±111.7	189.2–295.7	238.4±49.19	123.4–201.3	158.1±34.66
		II	57.66–114.2	83.45±25.79	349.1–581.2	464.8±115.7	258.3–336.9	297.6±39.27	156.4–245.4	198.7±42.23
Śliwka węgierka Sweet prune	4	I	10.35–27.27	18.58±8.221	297.5–445.5	370.9±73.36	110.2–236.5	160.9±50.68	45.43–78.29	60.88±15.45
		II	32.97–48.68	40.83±7.852	312.4–497.5	401.9±89.41	136.8–213.6	171.5±34.62	79.26–104.8	92.07±12.81
Winogrono białe White grape	4	I	69.76–101.71	85.69±15.93	281.2–402.2	331.3±50.06	89.22–149.2	119.2±29.98	50.22–65.45	53.81±3.587
		II	89.65–123.5	106.5±16.85	278.2–560.8	416.3±138.1	98.31–256.9	175.3±76.99	56.22–103.4	79.84±23.62

I – ogrody działkowe wiejskie – village allotment

II – ogrody działkowe Lublina – Lublin's allotment

Dane dotyczące koncentracji pierwiastków śladowych w badanych owocach przedstawiono w tabeli 2.

Wyniki oznaczeń zawartości ołowiu wykazały, że we wszystkich badanych owocach nie przekraczała ona dopuszczalnych norm określonych przez Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2003 r., tj. dla owoców jagodowych $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a dla owoców pestkowych $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Ten dopuszczalny poziom nie został przekroczony nawet w surowcach pochodzących z terenów położonych w centrum miasta Lublina, chociaż w porównaniu z owocami zebranymi z ogrodów działkowych wiejskich, był on znacznie wyższy (w przypadku porzeczek czarnej aż 15-krotnie, natomiast w przypadku winogrona białego 13-krotnie). Nie ulega więc wątpliwości, że stopień zanieczyszczenia tym metalem zależy od skażenia środowiska oraz natężenia komunikacji w danym rejonie, gdyż wyniki uzyskane w badaniach własnych potwierdzają tę zależność. Dla przykładu skażenie ołowiem owoców pochodzących z terenów Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego dyskwalifikowało je jako niezdadne do spożycia (CHORAŻY i in. 1987). W przeciwieństwie do ołowiu, koncentracja kadmu w badanych owocach była bardzo wysoka, przekraczająca dozwoloną ilość, która wg najnowszego Rozporządzenia MZ w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń nie powinna przekraczać dla owoców jagodowych $0,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a dla owoców pestkowych $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (Rozporządzenie MZ 2003). W przypadku wszystkich analizowanych owoców, oprócz porzeczek czerwonej, stwierdzono ponadto zależność między miejscem pozyskania surowca a zawartością kadmu. W owocach pochodzących z terenu uprzemysłowionego (tj. ogrodów działkowych w Lublinie) była ona ok. 2-krotnie wyższa niż w owocach pozyskanych z terenów wiejskich. Mimo iż w grupie owoców zbieranych na terenach potencjalnie mniej zanieczyszczonych (tereny wiejskie) zawartość kadmu była nieco niższa, to stwierdzone zawartości tego pierwiastka należy uznać za bardzo wysokie. Znacznie niższe i dosyć zbliżone zawartości kadmu, mieszczące się w granicach od $0,01$ do $0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, uzyskali JĘDRZEJCZAK i SZTEKE (1989), analizując owoce jagodowe i ziarnkowe. Wysoki stopień koncentracji tego pierwiastka w owocach pozyskanych zarówno z terenów wiejskich, jak i miejskich może świadczyć o dużym stopniu zanieczyszczenia powietrza przez spaliny samochodowe i przemysł. Z danych zamieszczonych w piśmiennictwie krajowym wynika, że owoce (szczególnie jagodowe) mają bardzo dużą zdolność pobierania z gleby i kumulowania – niezbędnych z punktu widzenia żywieniowego – składników mineralnych. Tym samym mogą wykazywać większą zdolność pobierania kadmu – metalu zaliczanego do głównych zanieczyszczeń żywności.

Dopuszczalny poziom pozostałych metali w owocach jagodowych i pestkowych do chwili obecnej nie został określony, chociaż po uzyskaniu członkostwa w UE, weszło w życie nowe Rozporządzenie MZ, zgodnie z Rozporządzeniem Komisji (WE) Nr 466/2001. Również w pierwszym Rozporządzeniu Komisji Nr 466/2001 z 8 marca 2001 r. zrezygnowano z limitowania zawartości miedzi, cynku, żelaza i manganu z uwagi na aktualne niedobory tych

pierwiastków w diecie (WOJCIECHOWSKA-MAZUREK i in. 2003). Jednak stare Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 27 grudnia 2000 r. limituje dopuszczalne poziomy zarówno dla miedzi ($4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), jak i dla cynku ($10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Z wielu badań wynika zatem, że zarówno nadmiar, jak i niedobór tych pierwiastków w pożywieniu ma niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka.

Wyniki dotyczące zawartości miedzi wskazują na większą kumulację tego pierwiastka w owocach pochodzących z terenów potencjalnie bardziej narażonych na ekspozycję zanieczyszczeń. Owoce zbierane ze stanowisk zlokalizowanych na wsi były średnio o 53,7% mniej zasobne w miedź. Jednak we wszystkich badanych owocach poziom miedzi nie przekraczał $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. W badanych owocach nie stwierdzono również przekroczenia dopuszczalnej normy dla cynku, wynoszącej $10 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Największą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w owocach zebranych z terenu potencjalnie narażonego na ekspozycję zanieczyszczeń, szczególnie w malinach ($3,018 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) oraz porzeczkach czarnych ($2,564 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Natomiast w przypadku owoców zbieranych na terenach potencjalnie mniej zanieczyszczonych poziom tego pierwiastka w badanych owocach był dosyć zbliżony i mieścił się w granicach od $1,059 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w porzeczkach czarnej do $1,106 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w śliwce węgierce. Podobne i również niskie zawartości cynku i miedzi w owocach jagodowych i pestkowych otrzymali WOJCIECHOWSKA-MAZUREK i in. 1995 oraz ZALEWSKI i in. 1994. W przeanalizowanych owocach najwyższą zawartość żelaza określono w owocach maliny, zbieranych z ogrodów działkowych w Lublinie, i wynosiła $5,294 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Najniższą koncentrację żelaza stwierdzono w owocach śliwki węgierki pozyskanej z ogrodów działkowych wiejskich ($1,882 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). W przypadku pozostałych owoców zawartość żelaza była dosyć zbliżona. Według TURSKIEGO i BARANA (1995) normę zawartości tego metalu w roślinach stanowi wartość $20\text{--}50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a duża koncentracja w surowcu może być efektem jego nadmiernej ilości w powietrzu. Dosyć zbliżone zawartości żelaza do wyników uzyskanych w badaniach własnych otrzymali ZALEWSKI i in. (1994), analizując owoce z woj. siedleckiego. Najwięcej manganu oznaczono w owocach maliny zebranej z terenu potencjalnie narażonego na ekspozycję zanieczyszczeń ($1,564 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), a także z terenu odpowiednio oddalonego od aglomeracji miejskich ($1,432 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Najmniejszą jego ilość zawierały krajowe owoce winogrona białego – odpowiednio $0,082 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $0,102 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Należy jednak stwierdzić, że zawartość manganu w analizowanych owocach również zależała od miejsca pozyskania surowca. Generalnie, owoce zbierane ze stanowisk narażonych na ekspozycję zanieczyszczeń zawierały więcej (średnio o 11,5%) manganu niż owoce zbierane z okolic mniej narażonych na zanieczyszczenia przemysłowe i komunikacyjne.

Reasumując, można stwierdzić, że uzyskane wyniki wskazują na wyraźny wpływ warunków siedliska na koncentrację zarówno analizowanych makroelementów, jak i pierwiastków śladowych. Na istnienie takiego wpływu wskazują badania STOLARSKIEJ i PRZYBULEWSKIEJ (2004) oraz JAKUBOWSKIEGO i in. (1998). Ponadto otrzymane wyniki, z wyjątkiem kadmu, wydają

się być zbliżone do wartości uzyskiwanych przez innych autorów. Natomiast stwierdzona znacznie większa zawartość kadmu w analizowanych owocach budzi duży niepokój i wskazuje na celowość dalszych badań, uwzględniających większą liczbę analizowanych prób oraz miejsc ich pozyskania.

WNIOSKI

1. W owocach pozyskanych z terenów narażonych na znacznie większą ekspozycję zanieczyszczeń (ogrody działkowe w mieście Lublinie) stwierdzono wyższy poziom badanych makroelementów i pierwiastków śladowych niż w owocach zbieranych w ogrodach działkowych na wsi.

2. Poziom ołowiu we wszystkich badanych owocach był bardzo niski, nie przekraczał bowiem maksymalnie dopuszczalnej zawartości $0,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ś.m dla owoców jagodowych i $0,1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ś.m dla owoców pestkowych.

3. Odnotowana zawartość kadmu była bardzo wysoka. We wszystkich badanych próbkach owoców koncentracja tego metalu wielokrotnie przekraczała jego dopuszczalną zawartość $0,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ś.m dla owoców jagodowych i $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ś.m dla owoców pestkowych. Jednak najwyższą zawartość kadmu wykazano w śliwce węgierce – $0,289 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ i $0,545 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

4. W badanych owocach stwierdzono bardzo zbliżony poziom potasu i wapnia. Znacznie wyższy ich poziom stwierdzono jedynie w owocach porzeczki czarnej i czerwonej zebranych z obu terenów.

5. Zawartość pozostałych makroelementów, tj. sodu i magnezu, oraz pierwiastków śladowych: miedzi, cynku, żelaza i manganu w próbkach analizowanych owoców można uznać za dosyć niską, nie stanowiącą zagrożenia dla zdrowia człowieka.

PIŚMIENNICTWO

- CHORAŻY W., ŚMIGIEL D., BLIWERT K., PODSIADŁO R., FILIP J. 1987. *Zawartość niektórych metali ciężkich (Pb, Cd) w wybranych warzywach i owocach pochodzących z różnych terenów Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego (GOP-U)*. Roczn. PZH, 6 (38): 484-490
- JAKUBOWSKI P., TRZASKOŚ M., CZYŻ H. 1998. *Wpływ siedlisk hydrogenicznych na produktywność, skład florystyczny i zawartość niektórych elementów w runi łąkowej*. Mat. Konf. Stan i możliwości poprawy środowiska naturalnego. AR, Szczecin.
- JĘDRZEJCZAK R., SZTEKE B. 1989. *Zawartość kadmu i ołowiu w owocach jagodowych i ziarnkowych*. Roczn. PZH, 40 (4-6): 274-278.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia. 2003. (DzU Nr 37 poz. 326).
- STOLARSKA A., PRZYBULEWSKA K. 2004. *Wpływ warunków siedliska na bioakumulację wybranych mikroelementów w *Plantago major L.* i *Taraxacum officinale Web.** J. Elementol., 9 (4): 775-784.
- SZYMCZAK J., IŁOW R., REGULSKA-IŁOW B. 1993. *Zawartość ołowiu i kadmu w warzywach, zbóżach, owocach i glebie pochodzących z terenów o zróżnicowanym zanieczyszczeniu przemysłowym oraz szklarni*. Roczn. PZH, 44 (4): 331-346.

- TURSKI R., BARAN S. 1995. *Degradacja, ochrona i rekultywacja gleb*. Wyd. AR, Lublin.
- WOJCIECHOWSKA-MAZUREK M., STARSKA K., BRULIŃSKA-OSTROWSKA E., KARŁOWSKI K. 2003. *Maksymalne dopuszczalne poziomy metali szkodliwych dla zdrowia w żywności*. Przem. Spoż., 2: 44- 51.
- WOJCIECHOWSKA-MAZUREK M., ZAWADZKA T., KARŁOWSKI K., STARSKA K., ĆWIEK-LUDWICKA K., BRULIŃSKA-OSTROWSKA E. 1995. *Zawartość ołowiu, kadmu, rtęci, cynku i miedzi w owocach z różnych regionów Polski*. Roczn. PZH, 46 (3): 223-238.
- WOŹNIAK J., POKORSKA-LIS G. 1999. *Azotany i azotyny w warzywach z upraw konwencjonalnych i ekologicznych*. Bromat. Chem. Toksykol., 32 (4): 317-321.
- ZALEWSKI W., OPRZĄDEK K., SYROCKA K., LIPIŃSKA J., JAROSZYŃSKA J. 1994. *Zawartość pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w owocach i warzywach uprawianych w woj. siedleckim*. Roczn. PZH, 45 (1-2): 19-26.

Elżbieta Rusinek, Katarzyna Ognik, Iwona Sembratowicz, Jerzy Truchliński

WPLYW WARUNKÓW SIEDLISKA NA BIOAKUMULACJĘ MAKROELEMENTÓW ORAZ PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W WYBRANYCH OWOCACH Z REJONU LUBELSZCZYZNY

Słowa kluczowe: makroelementy, pierwiastki śladowe, porzeczka czarna, porzeczka czerwona, malina, śliwka węgierka, winogrono białe.

Abstrakt

Oznaczono zawartość makroelementów oraz pierwiastków śladowych w owocach porzeczki czarnej, porzeczki czerwonej, maliny, śliwki węgierki i winogrona białego. Materiał do badań pobrano w województwie lubelskim na terenach potencjalnie narażonych i nienarażonych na ekspozycję zanieczyszczeń (ogrody działkowe w Lublinie oraz ogrody działkowe na wsi). W badanych owocach stwierdzono bardzo wysoką zawartość kadmu – od 0,192 mg·kg⁻¹ do 0,545 mg·kg⁻¹ świeżej masy, co wielokrotnie przekraczało wartość dopuszczalną 0,03 mg·kg⁻¹ dla owoców jagodowych oraz 0,02 mg kg⁻¹ dla owoców pestkowych. Zawartość badanych makroelementów (Na, K, Ca, Mg) i pozostałych pierwiastków śladowych (Pb, Cu, Zn, Fe, Mn) była dosyć niska i nie stanowiła zagrożenia dla zdrowia człowieka.

INFLUENCE OF HABITAT CONDITIONS ON MACROELEMENTS AND TRACE ELEMENTS IN SELECTED FRUITS GROWN IN THE LUBLIN REGION

Key words: macroelements, trace elements, blackcurrant, redcurrant, raspberry, sweet prune, white grape.

Abstract

The content of some macroelements as well as trace elements in blackcurrant, redcurrant, raspberry, sweet prune and white grape fruits collected in Lublin region was determined.

Samples for determinations were taken from areas potentially exposed and unexposed to pollution (gardens in the town of Lublin and in the countryside). The analysed fruits were characterised by a very high Cd content, ranging from $0.192 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ to $0.545 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ of fresh mass. Such concentrations considerably exceeded the permissible level of $0.03 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for berries and $0.02 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ for drupes. The content of the remaining macroelements (Na, K, Ca, Mg) and trace elements (Pb, Cu, Zn, Fe, Mn) was low enough and did not create danger to human health.

Anna Stolarska, Krystyna Przybulewska¹

ZAWARTOŚĆ METALI W SUSZACH GRZYBOWYCH

Katedra Fizjologii Roślin

**¹Katedra Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska
Akademia Rolnicza w Szczecinie**

WSTĘP

Grzyby jadalne ze względu na walory smakowe i zapachowe mają wielorakie zastosowanie kulinarne. Najczęstszą dostępną postacią przetworów grzybowych w polskiej sieci handlowej są susze grzybowe. Jednak duże skażenie środowiska metalami ciężkimi jest przyczyną nadmiernej koncentracji metali ciężkich szczególnie w grzybach pochodzących z runa leśnego (FALANDYSZ, KRYSZEWSKI 1996, LASOTA i in. 1996, FALANDYSZ i in. 2000).

Celem pracy było porównanie zawartości metali szkodliwych dla zdrowia w zależności od klasy jakości produktu oraz uzyskanie aktualnych danych o skażeniu metalami ciężkimi suszów grzybowych z *Boletus edulis* i *Xerocomus badius*.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły susze grzybowe z podgrzybka brunatnego krojonego (*Xerocomus badius*) kl. I i kl. II oraz borowika szlachetnego (*Boletus edulis*) kl. I i II dostępne w polskiej sieci handlowej. W 60 próbach oznaczono zawartość następujących metali: kadmu, ołowiu, cynku, miedzi, niklu,

żelaza, magnezu metodą ASA oraz rtęci za pomocą aparatu AMA-254, wykorzystując technikę amalgamacji. Wykonano jednoczynnikową analizę wariacji celem określenia różnic w zawartości badanych pierwiastków w zależności od klasy jakości produktu.

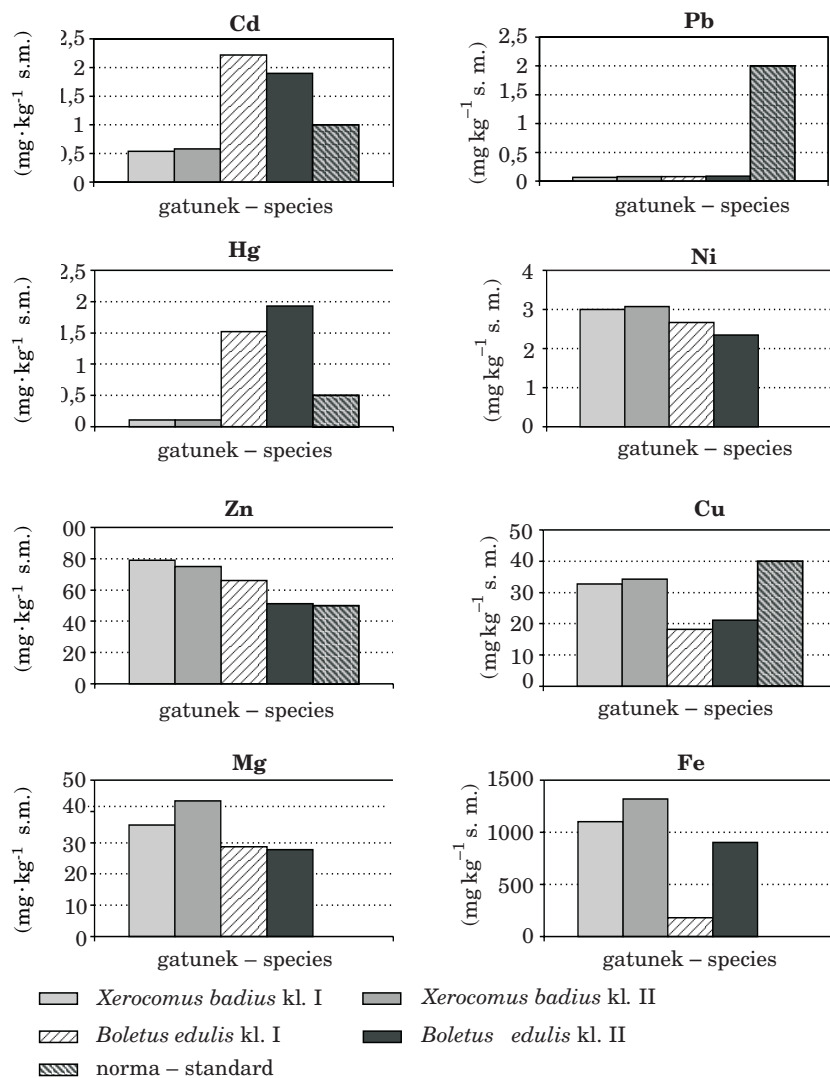
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Średnie zawartości metali ciężkich w suszach z borowika szlachetnego oraz podgrzybka brunatnego w dwóch klasach jakości pokazano na rysunku 1. Na wykresach przedstawiono dopuszczalne zawartości metali szkodliwych dla zdrowia (kadmu, ołowiu, rtęci), poza tym miedzi i cynku zgodnie z PN-89A-78510 oraz DzU Nr 37. Określono również koncentrację magnezu, niklu, żelaza, pierwiastków, które nie podlegają standaryzacji.

Wielu autorów podejmuje problem skażenia grzybów metalami ciężkimi. Pierwiastki metaliczne i metaloidy występujące w glebie łatwo są pobierane przez grzybnie, a następnie stamtąd transportowane do owocników, gdzie kumulują się w dużych ilościach. Zdaniem GRZYBEK (1991) FALANDYSZA, STRUMNIK (2000), stopień koncentracji pierwiastków metalicznych jest zróżnicowany w zależności od gatunku, co potwierdzają wyniki badań własnych. Susze z podgrzybka brunatnego odznaczały się wyższą koncentracją niklu, cynku, miedzi, magnezu i żelaza. Z kolei susze z borowika szlachetnego były bardziej zanieczyszczone kadmem, rtęcią i ołowiem. Zdaniem GRZYBKA (1992), KABATY-PENDIAS, PENDIAS (1999), u wielu gatunków grzybów wielkoowocnikowych dziko rosnących jest duża zawartość metali, w tym toksycznego kadmu, ołowiu i rtęci. W borowiku szlachetnym zawartość kadmu, podobnie jak i rtęci, kształtowała się na poziomie ok. $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. W obu przypadkach ilości te przekraczały wartości progowe, gdyż maksymalna zawartość kadmu dla borowika szlachetnego wynosi $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., natomiast rtęci – $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Duża koncentracja kadmu jest wynikiem łatwego pobierania z podłoża o niskim pH, a taki właśnie odczyn wykazują gleby terenów leśnych, ponadto w przypadku kadmu stwierdzono duży współczynnik nagromadzenia przez owocniki tzw. BCF (*Bioconcentration factor*). Słabo natomiast są poznane biochemiczne mechanizmy gromadzenia tego pierwiastka. Ustalono jedynie, że w procesie tym biorą udział białka (FALANDYSZ, HAŁACZKIEWICZ 1999, FALANDYSZ, STRUMNIK 2000, WIKTOR 2002).

W *Boletus edulis* II klasy jakości niemalże czterokrotnie zostały przekroczone ilości rtęci przedstawione w PN jako dopuszczalne. Grzyby należące do klasy Basidiomycetes, w szczególności z rodziny Boletaceae, mają dużą zdolność do gromadzenia tego pierwiastka, przede wszystkim w kapeluszach (FALANDYSZ, SZAJEK 1996, FALANDYSZ, KRYSZEWSKI 1996).

Wszystkie analizowane susze grzybowe zawierały cynk w ilościach większych aniżeli dopuszczalne, tj. $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Podgrzybek brunatny kumu-



Rys. 1. Zawartość metali ciężkich w suszach grzybowych
 Fig. 1. Contents of metals in dried mushrooms

lował ten metal w większym stopniu (ok. $70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) niż borowik szlachetny ($55 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Podobne wyniki uzyskali STATKIEWICZ i GAYNY (1994), ale koncentracja cynku w tych samych gatunkach grzybów ponad dwukrotnie przekraczała ilości progowe.

W badanym asortymencie (spośród metali objętych regulacją prawną) tylko ołów i miedź występowały w ilościach dopuszczalnych (rys. 1). Podobne wyniki uzyskali w swoich badaniach również STATKIEWICZ i GAYNY (1994). Większą zawartość metali ciężkich nie objętych normalizacją, tj. niklu, magnezu i żelaza, stwierdzono w podgrzybku brunatnym. Średnie ilości dla gatunku w przypadku magnezu wynosiły $39,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, niklu $3,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, żelaza $1210 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ W borowiku szlachetnym koncentracja tych pierwiastków była mniejsza (magnez ok. $28,25 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, nikiel $2,525 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, a żelazo średnio dla gatunku $541,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Niewiele jest jednak danych literaturowych na temat koncentracji tych metali w grzybach jadalnych. GRZYBEK (1992) w swoich badaniach stwierdził, że koncentracja niklu w *Boletus luridus* wynosiła ($1,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$). Z kolei FALANDYSZ i in. (1992) badali zawartość żelaza i magnezu w *Armillariella mellea*. Opieńka miodowa kumulowała żelazo w ilościach niemalże dziesięciokrotnie mniejszych aniżeli podgrzybek brunatny, natomiast magnezu w ilościach kilkakrotnie większych.

Powyższe badania wskazują, że susze grzybowe dostępne w polskiej sieci handlowej zawierają nadmierne ilości metali szkodliwych dla zdrowia. Stopień koncentracji metali ciężkich nie jest uwarunkowany klasą jakości produktu, natomiast można zauważyć wyraźne zróżnicowanie w zawartości badanych pierwiastków w zależności od gatunku.

WNIOSKI

1. Skażenie metalami ciężkimi suszów grzybowych z borowika szlachetnego oraz podgrzybka brunatnego nie jest zależne od klasy jakości produktu.

2. Susze z borowika szlachetnego wykazują skażenie kadmem i rtęcią, a susze z podgrzybka brunatnego cynkiem w ilościach przekraczających zawartości dopuszczalne wg PN-89A-78510 oraz DzU Nr 37, poz. 326, i nie powinny być dopuszczone do obrotu.

PIŚMIENNICTWO

- DzU Nr 37 poz. 326. 2003. *Maksymalne poziomy zanieczyszczeń metalami ciężkimi szkodliwymi dla zdrowia.*
- FALANDYSZ J., DANISEWICZ D., BONA H. 1994. *Metale ciężkie na terenie Borów Tucholskich i lasów kaszubskich.* Bromat. i Chem. Toksykol., 27-2: 129-134.
- FALANDYSZ J., HAŁACZKIEWICZ J. 1999. *Zawartość rtęci w grzybach jadalnych na terenie Wyżyny Wieluńskiej.* Roczn. PZH, 50 (3): 253-259.
- FALANDYSZ J., KRYSZEWSKI K. 1996. *Rtęć w grzybach i substracie spod grzybów z okolic Polanowic w gminie Gubin, województwo zielonogórskie.* Roczn. PZH, 47(4): 378-387.
- FALANDYSZ J., LIPKA K., DANISEWICZ D., FRANKOWSKA A., APANASEWICZ D., ŻURAŃSKA B. 2000. *Zawartość rtęci w grzybach jadalnych na terenie gmin Morąg i Łukta.* Roczn. PZH, 51(4): 345-351.

- FALANDYSZ J., STRUMNIK K. 2000. *Rtęć w grzybach jadalnych w Zaborskim Parku Krajobrazowym*. Aura, 6:15-16.
- GRZYBEK J. 1991. *Oznaczanie zawartości ołowiu, kadmu i niklu za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w suchych owocnikach grzybów wielkoowocnikowych rosnących w Polsce* Acta Mycol., 27 (2): 213-220.
- PN-89A-78510 *Przetwory grzybowe. Grzyby suszone*.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.
- STATKIEWICZ U., GAYNY B. 1994. *Poziom zanieczyszczenia metalami niektórych grzybów jadalnych dziko rosnących*. Roczn. PZH, 16 (1-2): 28-35.
- WIKTOR M. 2002. *Kadm*. Aura, 2:17.

Anna Stolarska, Krystyna Przybulewska

ZAWARTOŚĆ METALI W SUSZACH GRZYBOWYCH

Słowa kluczowe: susze grzybowe, metale ciężkie, borowik szlachetny, podgrzybek brunatny, Cd, Pb, Zn, Cu, Hg, Ni, Mg, Fe.

Abstrakt

Przedstawiono zawartość metali ciężkich w suszach grzybowych z borowika szlachetnego (*Boletus edulis*) i podgrzybka brunatnego (*Xerocomus badius*) w zależności od klasy jakości produktu. Wykazano, że klasa jakości nie ma wpływu na zawartość metali ciężkich.

Zawartość metali porównano z maksymalnym poziomem zanieczyszczeń wg PN i DzU. Susz z borowika szlachetnego zawierał nadmierne ilości kadmu i rtęci, natomiast z podgrzybka brunatnego – cynku. Jedynie koncentracja ołowiu i miedzi stwierdzona w obu suszach była niższa od normatywnej. W pracy określono zawartość niklu, magnezu i żelaza. Pierwiastki te w większym stopniu były gromadzone przez podgrzybka brunatnego.

CONTENT OF METALS IN DRIED MUSHROOMS

Keywords: dried mushrooms, heavy metals, king bolete (*Boletus edulis*), the Bay bolete (*Xerocomus badius*), Cd, Pb, Zn, Cu, Hg, Ni, Mg, Fe.

Abstract

Content of heavy metals depending on a product's quality class in dried mushrooms: king bolete (*Boletus edulis*) and Bay bolete (*Xerocomus badius*) was tested. The quality class had no influence on heavy metal levels in king bolete (*Boletus edulis*) and the Bay bolete (*Xerocomus badius*).

Heavy metal content was compared to maximum levels of impurities according to Polish norms and Journal of Laws. Dried king bolete contained excessive cadmium and mercury concentrations; dried Bay bolete was excessive in zinc. Lead and copper levels found in both dried mushrooms were lower than the norms. Content of nickel, magnesium and iron was also evaluated in the study; these elements were more easily accumulated by the Bay bolete.

**Barbara Szteke, Renata Jędrzejczak,
Wiesława Ręczajska**

WPLYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH NA ZAWARTOŚĆ METALI W TRUSKAWKACH

Instytut Biotechnologii Przemysłu Rolno-Spożywczego, Warszawa

WSTĘP

Truskawki łatwo pobierają z gleby składniki mineralne, w tym również pierwiastki śladowe i metale ciężkie, oraz odznaczają się stosunkowo dużą ich zawartością w porównaniu z innymi popularnymi owocami krajowymi (JĘDRZEJCZAK, SZTEKE 1989). Z punktu widzenia krajowych zwyczajów żywieniowych, są produktem bardzo ważnym. Badania zawartości pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w produktach spożywczych pochodzenia roślinnego są od dawna prowadzone w Polsce przez wiele zespołów badawczych (ZAWADZKA i in. 1990, FALANDYSZ, KOTECKA 1993, ZALEWSKI i in. 1994, WOJCIECHOWSKA-MAZUREK i in. 1995). Jednak badania obejmujące jednoczesne oznaczanie w żywności zawartości pierwiastków szkodliwych dla zdrowia oraz odżywczych i niezbędnych są prowadzone raczej sporadycznie (LOREK i in. 1994, WAŻBIŃSKA i in. 1999).

Zawartość składników mineralnych w owocach truskawki, podobnie jak i w innych płodach rolnych, jest zależna od wielu czynników środowiskowych. Czynniki te to m.in. zasobność gleby w składniki mineralne, odczyn gleby i warunki klimatyczne. Wpływ odczynu i zasobności gleby na zawartość poszczególnych metali w roślinach jadalnych jest szeroko badany, zazwyczaj

w warunkach doświadczeń wazonowych lub poletkowych (CIEŚLIŃSKI i in. 1995, 1996, PODLEŚNA, WOJCIESKA-WYSKUPAJTYS 1996, KOT 1999, CIEĆKO i in. 2002, 2004, 2005). Jednak w warunkach doświadczeń wazonowych badany jest tylko wpływ poszczególnych parametrów, bez uwzględniania sumarycznego wpływu wszystkich istotnych czynników. W porównaniu z warunkami doświadczalnymi, specyfika agrotechniki na dużych arealach sprawia, że tylko wyniki badań roślin z upraw towarowych, prowadzonych w naturalnych warunkach środowiskowych, mogą dać rzeczywisty obraz składu mineralnego roślin.

Celem pracy było zbadanie zawartości pierwiastków śladowych oraz makroelementów w truskawkach pobranych z upraw polowych w kilku regionach Polski oraz określenie wpływu wybranych czynników środowiskowych na tę zawartość.

MATERIAŁ I METODY

Material. Próbkę truskawek pobrano w fazie dojrzałości zbiorczej, bezpośrednio z 41 gruntowych upraw towarowych, w województwach mazowieckim, kujawsko-pomorskim i lubelskim w 2001 r. Razem z truskawkami pobrano próbki gleby spod ich uprawy.

Przygotowanie próbek do badań. Truskawki myto, usuwano szybkę, suszono bibułą, a następnie homogenizowano w malakserze. Zastosowano 2 rodzaje mineralizacji próbek truskawek mineralizację mokrą w układzie otwartym w bloku grzejnym – do oznaczeń techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (FAAS) i płomieniowej spektrometrii emisyjnej (FES) oraz mineralizację mikrofalową w układzie zamkniętym w piecu mikrofalowym (MDS 2000 CEM) – do oznaczeń techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją elektrotermiczną i korekcją tła Zeemana (ZETAAS).

Oznaczanie pierwiastków. Zn, Cu, Fe, Mn, Na, Ca i Mg oznaczano techniką FAAS, K techniką FES, Cd, Pb i Cr techniką ZETAAS oraz Hg techniką AAS bezpłomieniową z bezpośrednim dozowaniem próbek stałych. (AMA). Do oznaczeń stosowano odpowiednie modyfikatory: LaCl_3 podczas oznaczania Ca i Mg, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ podczas oznaczania Pb oraz Pd podczas oznaczania Cd i Cr. Oznaczenia poszczególnych pierwiastków przeprowadzono wobec odpowiednich krzywych wzorcowych w zoptymalizowanych warunkach aparaturowych obejmujących dobór:

- stechiometrii płomienia dla Zn, Cu, Fe, Mn, Ca, Mg, Na i K – techniką FAAS i FES;
- temperatur suszenia, spopielenia i atomizacji dla Cd, Pb i Cr – techniką ZETAAS.

Charakterystyka zastosowanych metod. Parametry charakteryzujące zastosowane procedury analityczne określono w ramach eksperymentu walidacyjnego, obejmującego oznaczenia pierwiastków w kilku certyfikowanych materiałach odniesienia – CRM (JĘDRZEJCZAK i in. 2000, RĘCZAJSKA i in. 2000). Odzysk poszczególnych pierwiastków był zadowalający i wahał się od 92% do 104%. Oznaczone zawartości pierwiastków były zgodne z certyfikowanymi wartościami odpowiednich CRM, w zakresach określonych dla nich niepewności. Granice wykrywalności ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) pierwiastków były następujące: Zn – 0,01; Cu – 0,02; Fe – 0,05; Mn – 0,05; Ca – 0,03; Mg – 0,03; Na – 0,1; K – 0,25; Cd – 0,00004; Pb – 0,0005 oraz Hg – 0,0002. Jakość wyników badań zapewniono stosując kontrolę wewnętrzną i zewnętrzną. Były to: analiza włączanych w każdą serię analityczną odpowiednich CRM, analiza próbek odczynnikowych, analizowanie próbek minimum w 3 powtórzeniach, udział w badaniach międzylaboratoryjnych.

Analizy gleb. W próbkach gleb odczyn (pH) oznaczono potencjometrycznie w 1 M KCl, zawartość wybranych metali oznaczono techniką FAAS po ekstrakcji mieszaniną HNO_3 i HCl (1:3) w Stacji Chemiczno-Rolniczej.

Analiza statystyczna. Obliczenia i analizę statystyczną wykonano z wykorzystaniem oprogramowania Microsoft Excel.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Badane pierwiastki stwierdzono w truskawkach w ilościach znacznie się różniących, nawet o kilka rzędów wielkości, od tysięcznych części miligrama (rtęć) do ponad tysiąca miligramów (potas) w 1 kg (tab. 1). Jednocześnie zakresy zawartości poszczególnych pierwiastków wykazywały znaczną rozpiętość, co jest widoczne zwłaszcza w przypadku pierwiastków śladowych, dla których współczynniki zmienności (RSD%) mają największe wartości. Przekroczenie dopuszczalnej w truskawkach zawartości kadmu, wynoszącej $0,05 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, stwierdzono tylko w 2 próbkach: w jednej z woj. lubelskiego ($0,067 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) oraz 1 z woj. mazowieckiego ($0,055 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). W żadnej ze zbadanych próbek nie wykazano przekroczenia dopuszczalnej dla tych owoców zawartości ołowiu, wynoszącej $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (*Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2004*).

Porównując zawartości metali w truskawkach pobranych z upraw gruntowych w trzech różnych regionach Polski, nie stwierdzono znaczących różnic. Średnia zawartość metali oznaczonych w truskawkach z różnych województw była na ogół zbliżona (tab. 2). Dotyczyło to zwłaszcza ołowiu, rtęci, miedzi, cynku, rtęci, sodu, magnezu, potasu, a także wapnia. Wyjątek stanowiło żelazo, którego większą zawartość stwierdzono w próbkach z woj. kujawsko-pomorskiego, oraz mangan w truskawkach z woj. mazowieckiego.

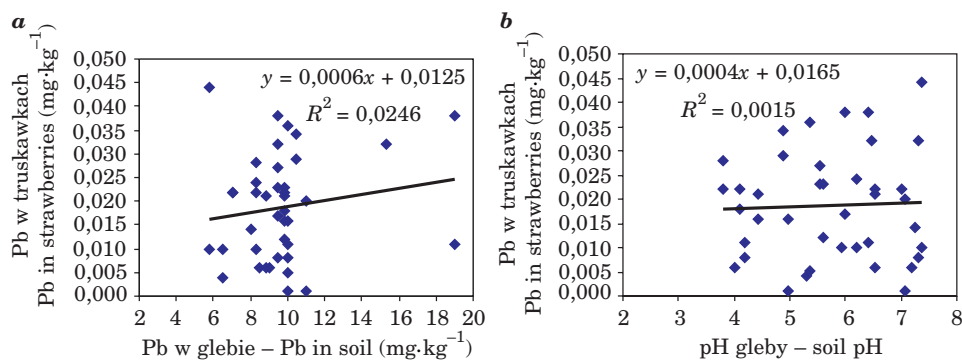
Tabela 1
Table 1Zawartość metali w truskawkach ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ św. masy)
Content of the metals in strawberries ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ fresh weight)

Zawartość Content	Pb	Cd	Hg	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	Ca	Mg	Na	K
Min	0.002	0.002	0.0001	0.68	0.16	1.58	1.11	0.006	101	66	1.33	613
Max	0.044	0.067	0.0003	1.74	0.75	13.00	16.80	0.134	286	128	7.58	1566
Średnia Mean	0.019	0.018	0.0002	1.13	0.41	4.51	3.98	0.032	143	103	4.07	1220
Mediana	0.021	0.014	0.0002	1.13	0.40	3.68	2.64	0.028	136	103	3.91	1228
SD	0.011	0.016	0.0001	0.27	0.13	2.73	3.59	0.023	35	14	1.39	224
SD%	57	89	33	24	33	60	90	72	24	14	34	18
90 percentile	0.034	0.044	0.0002	1.51	0.60	6.90	9.63	0.056	173	121	5.99	1537
Najczęstsza Most frequent	0.022	0.004	0.0001	0.86	0.28	3.43	1.66	0.032	121	118	3.22	1196

Tabela 2
Table 2Średnia zawartość ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ św. masy) pierwiastków w truskawkach z różnych województw
Mean content ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ fresh weight) of elements in strawberries sampled in various provinces

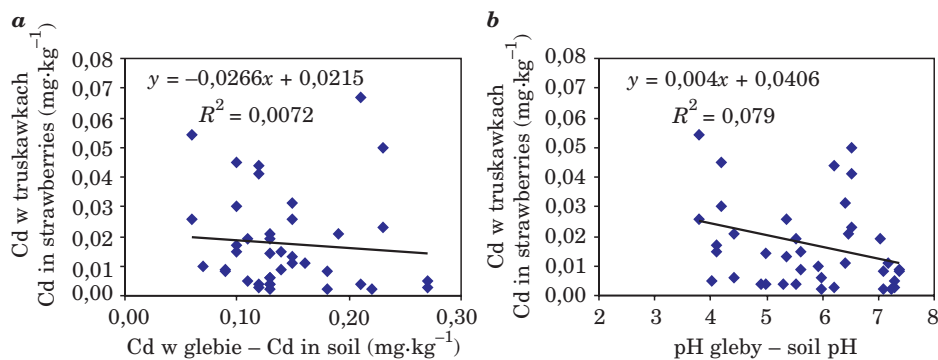
Województwo Province	Pb	Cd	Hg	Zn	Cu	Fe	Mn	Cr	Ca	Mg	Na	K
Mazowieckie	0.018	0.021	0.00020	1.26	0.42	3.93	5.54	0.036	123	104	3.46	1243
Kujawsko-pomorskie	0.017	0.010	0.00017	1.22	0.49	8.35	2.10	0.047	151	108	4.02	1346
Lubelskie	0.021	0.018	0.00017	0.94	0.36	3.80	2.73	0.021	164	100	4.86	1144
Trzy województwa Three provinces	0.019	0.018	0.0002	1.13	0.41	4.51	3.98	0.032	143	103	4.07	1220

Wpływ wybranych czynników glebowych mogących oddziaływać na kształtowanie się zawartości metali w truskawkach przedstawiono na przykładzie zależności zawartości badanych pierwiastków w truskawkach od ich zawartości w glebie i odczynu gleby. Zależności te przedstawiono na rysunkach 1–7. Wskazują one na zróżnicowany wpływ ocenianych w naturalnych warunkach polowych czynników na zawartość poszczególnych metali w owocach truskawek. Przedstawione wykresy, równania regresji liniowej, wartości współczynników determinacji R^2 oraz współczynniki korelacji świadczą o bardzo słabej liniowej zależności zawartości badanych pierwiastków w truskawkach od ich zawartości w glebie (miedź, wapń) lub całkowitym braku takiej zależności (ołów, kadm, cynk i magnez).



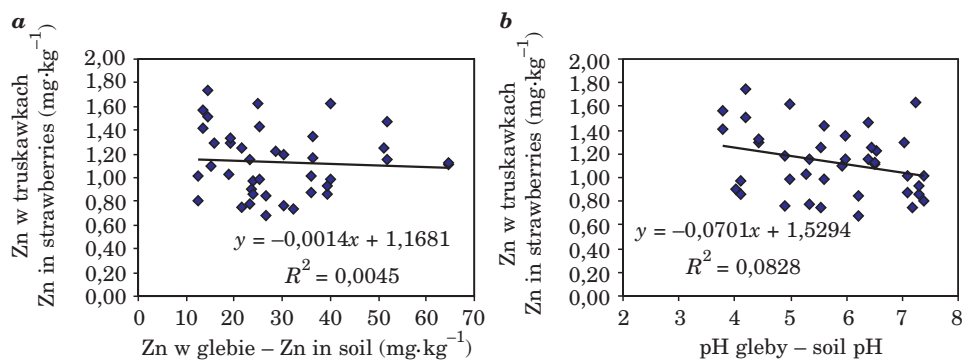
Rys. 1. Zależność zawartości ołowiu w truskawkach od: (a) zawartości Pb w glebie i (b) pH gleby; współczynniki korelacji = 0,157 i 0,039, odpowiednio

Fig 1. Relationship between lead content in strawberries and: (a) Pb content of soils and (b) pH of soils; correlation coefficients = 0.157 and 0.039, respectively



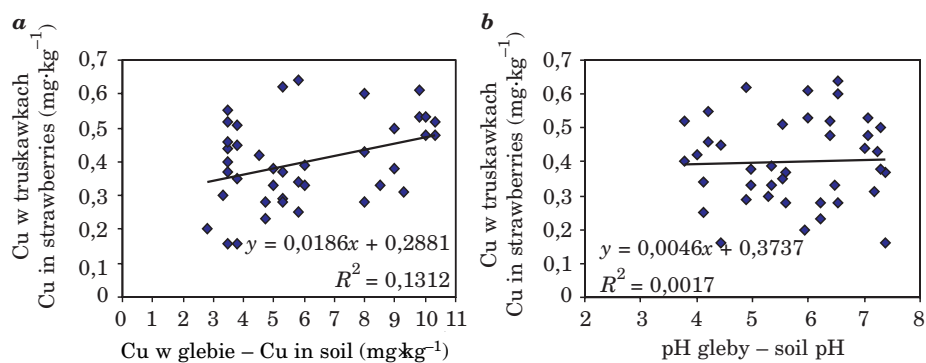
Rys. 2. Zależność zawartości kadmu w truskawkach od: (a) zawartości Cd w glebie i (b) pH gleby; współczynniki korelacji = - 0,085 i - 0,281, odpowiednio

Fig 2. Relationship between cadmium content in strawberries and: (a) Cd content of soils, and (b) pH of soils; correlation coefficients = -0.085 and -0.281, respectively



Rys. 3. Zależność zawartości cynku w truskawkach od: (a) zawartości Zn w glebie i (b) pH gleby; współczynniki korelacji = - 0,067 i - 0,288, odpowiednio

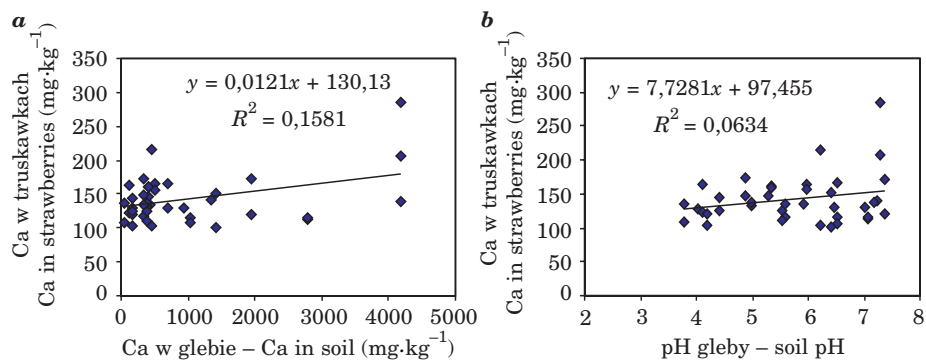
Fig 3. Relationship between zinc content in strawberries and: (a) Zn content of soils, and (b) pH of soils; correlation coefficients = -0.067 and -0.288, respectively



Rys. 4. Zależność zawartości miedzi w truskawkach od: (a) zawartości Cu w glebie i (b) pH gleby; współczynniki korelacji = 0,362 i 0,041, odpowiednio

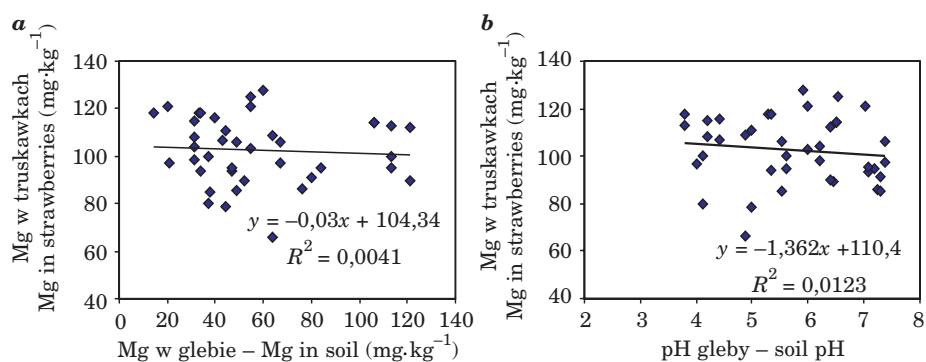
Fig 4. Relationship between copper content in strawberries and: (a) Cu content of soils, and (b) pH of soils; correlation coefficients = 0.362 and 0.041, respectively

Podobnie stwierdzono różny wpływ odczynu gleby na zawartość badanych pierwiastków w truskawkach. Najbardziej ograniczający wpływ wzrostu pH gleby był widoczny w przypadku obniżania się zawartości manganu w truskawkach, pewien ograniczający wpływ na pobranie metali można było stwierdzić w przypadku kadmu i cynku (praktycznie jednakowy dla obu tych pierwiastków), a także chromu, i bardzo ograniczony w przypadku magnezu. Natomiast zawartość ołowiu i miedzi w truskawkach wydaje się być niezależna od odczynu gleby, a wysokie pH może sprzyjać pobieraniu wapnia przez owoce tej rośliny.



Rys.5. Zależność zawartości wapnia w truskawkach od: (a) zawartości Ca w glebie i (b) pH gleby; współczynniki korelacji = 0,398 i 0,252, odpowiednio

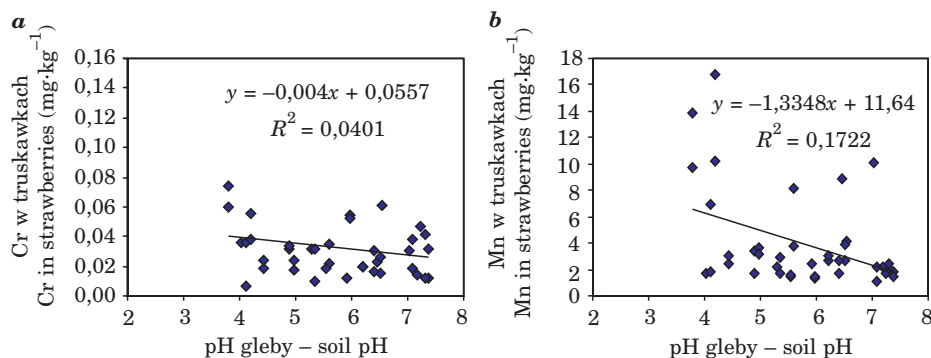
Fig 5. Relationship between calcium content in strawberries and: (a) Ca content of soils, and (b) pH of soils; correlation coefficients = 0.398 and 0.252, respectively



Rys. 6. Zależność zawartości magnezu w truskawkach od: (a) zawartości Mg w glebie i (b) pH gleby; współczynniki korelacji = - 0,064 i - 0,111, odpowiednio

Fig 6. Relationship between magnesium content in strawberries and: (a) Mg content of soils, and (b) pH of soils; correlation coefficients = -0.064 and -0.111, respectively

Uzyskane wyniki potwierdzają sygnalizowany w piśmiennictwie i naszych wcześniejszych pracach brak liniowej zależności między zawartością metali w materiale roślinnym uprawianym w naturalnych warunkach polowych a ich zawartością w glebie (SZTEKE 1990, BLANUŠA i in. 2001, SAMADI-MAYBODI, SHARIAT 2003, KRÓLAK 2003).



Rys. 7. Zależność zawartości chromu (a) i manganu (b) w truskawkach od pH gleby; współczynniki korelacji = - 0,200 i - 0,415, odpowiednio

Fig. 7. Relationship between chromium (a) and manganese (b) content in strawberries and pH of soils; correlation coefficients = -0.200 and -0.415, respectively

WNIOSKI

1. Badany rejon (województwo) uprawy truskawek miał stosunkowo mały wpływ na średnią zawartość metali w owocach; wyjątkiem była wyraźnie większa zawartość żelaza w truskawkach z woj. kujawsko-pomorskiego, a także manganu z woj. mazowieckiego.

2. Nie stwierdzono zależności liniowych między zawartością ołowiu, kadmu, cynku i magnezu w glebie a ich zawartością w truskawkach. Słabe zależności wykazano jedynie w przypadku miedzi i wapnia.

3. Zaobserwowano różny wpływ wzrostu pH gleby na zawartość metali w truskawkach:

- obniżenie zawartości manganu i nieznaczne obniżenie zawartości kadmu, cynku, chromu;
- wzrost zawartości wapnia;
- pomijalny wpływ na zawartość magnezu i brak wpływu na zawartość ołowiu i miedzi.

PIŚMIENNICTWO

- BLANUŠA M., KUČAK A., VARNAI V-M., SARIĆ M.M. 2001. *Uptake of cadmium, copper, iron, manganese, and zinc in mushrooms (Boletales) from Croatian Forest Soil*. J. Agric. Food Chem., 84: 1964-1971.
- CIEĆKO Z., KALEMBASA S., WYSZKOWSKI M., ROLKA E. 2002. *Pobranie cynku przez rośliny z gleby zanieczyszczonej kadmem*. Zesz. Nauk. Kom. PAN „Człowiek i Środowisko”, 33: 331-337.

- CIEĆKO Z., KALEMBASA S., WYSZKOWSKI M., ROLKA E. 2004. *Oddziaływanie zanieczyszczenia kadmem gleby na zawartość żelaza w roślinach uprawnych*. Roczn. PZH, 55 (supl): 169-175.
- CIEĆKO Z., KALEMBASA S., WYSZKOWSKI M., ROLKA E. 2005. *The magnesium content in plants in soil contaminated with cadmium*. Pol. J. Environ. Stud., 14(3): 365-370.
- CIEŚLIŃSKI G., NEILSEN G.H., HOGUE E.J. 1995. *Effect of pH and soil Cd concentration on Cd uptake and accumulation by apple trees (malus domestica Borkh.) cv. fuji*. Acta Horticult., 383: 47 – 56.
- CIEŚLIŃSKI G., NEILSEN G.H., HOGUE E.J. 1996. *Effect of soil cadmium application and pH on growth and cadmium accumulation in roots, leaves and fruit of strawberry plants (Fragaria x annanassa Duch.)*. Plant Soil, 180: 267-276.
- FALANDYSZ J., KOTECKA W. 1993. *Zawartość manganu, miedzi, cynku i żelaza w owocach woj. gdańskiego i elbląskiego*. Bromat. Chem. Toksykol., 26(3): 171-173.
- JĘDRZEJCZAK R., SZTEKE B. 1989. *Zawartość kadmu i ołowiu w owocach jagodowych i ziarnkowych*. Roczn. PZH, 40: 274-278.
- JĘDRZEJCZAK R., RĘCZAJSKA W., SZTEKE B. 2000. *Weryfikacja metod oznaczania wybranych pierwiastków w żywności pochodzenia roślinnego*. Pr. Inst. Lab. Bad. Przem. Spoż., 55: 152-173.
- KOT A. 1999. *Wpływ kadmu na zawartość magnezu w sałacie*. Biul. Magnezol., 4 (1): 100-103.
- KRÓLAK E. 2003. *Accumulation of Zn, Cu, Pb and Cd by Dandelion (Taraxacum officinale Web.) in environments with various degrees of metallic contamination*. Pol. J. Environ. Stud., 12(6): 713-721.
- LOREK E., BARCZAK M., KRÓLIK K. 1994. *Zmiany składu chemicznego wybranych rynkowych produktów w województwie katowickim*. Roczn., PZH, 45: 73 - 79.
- PODLEŚNA A., WOJCIESKA-WYSKUPAJTYS U. 1996. *Pobieranie i wykorzystanie miedzi przez rośliny zbożowe*. Zesz. Nauk. Kom. „Człowiek i Środowisko” PAN, 14: 129 – 133.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 30 kwietnia 2004 w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności*. DzU Nr 120, poz.1257 z dn. 28 maja 2004.
- RĘCZAJSKA W., JĘDRZEJCZAK R., SZTEKE B. 2000. *Zastosowanie techniki ZETAAS do oznaczania zawartości kadmu w żywności*. Zesz. Nauk. Kom. „Człowiek i Środowisko” PAN, 26: 497-504.
- SAMADI-MAYBODI A., SHARIAT M.R. 2003. *Characterization of elemental composition in kivi fruit grown in northern Iran*. J. Agric. Food Chem., 51: 3108 – 3110.
- SZTEKE B. 1990. *Studia nad wpływem środowiska uprawy na jakość zdrowotną żywności pochodzenia roślinnego*. PZH, Warszawa, 98 s. (rozprawa habilitacyjna).
- WAŻBIŃSKA J., PUCZEL U., MAJEWSKA E. 1999. *Zawartość magnezu, wapnia i szkodliwych metali ciężkich w owocach bzu czarnego*. Biul. Magnezol., 4 (1): 207 - 209.
- WOJCIECHOWSKA-MAZUREK M., ZAWADZKA T., KARŁOWSKI K., STARSKA K., ĆWIEK-LUDWICKA K., BRUŁIŃSKA-OSTROWSKA K. 1995. *Zawartość ołowiu, kadmu, rtęci, cynku i miedzi w owocach różnych rejonów Polski*. Roczn. PZH, 46: 223-238.
- ZALEWSKI W., OPRZĄDEK K., SYROCKA K., LIPIŃSKA J., JAROSZYŃSKA J. 1994. *Zawartość pierwiastków szkodliwych dla zdrowia w owocach i warzywach uprawianych w województwie siedleckim*. Roczn. PZH, 45(1-2): 19-26.
- ZAWADZKA T., MAZUR H., WOJCIECHOWSKA-MAZUREK M., STARSKA K., BRUŁIŃSKA-OSTROWSKA E., ĆWIEK K., UMIŃSKA R., BICHNIEWICZ A. 1990. *Zawartość metali w warzywach z różnych rejonów Polski w latach 1986-1988*. Cz. I. *Zawartość ołowiu, kadmu i rtęci*. Roczn. PZH, 41, 111-131.

Barbara Szteke, Renata Jędrzejczak, Wiesława Ręczajska

WPLYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW ŚRODOWISKOWYCH NA ZAWARTOŚĆ METALI W TRUSKAWKACH

Słowa kluczowe: truskawki, pierwiastki śladowe, makroelementy.

Abstrakt

Zbadano zawartość 12 metali (makroelementy i pierwiastki śladowe) w owocach truskawki pobranych w 2001 r. z 41 gruntowych upraw towarowych usytuowanych w trzech województwach Polski oraz określono niektóre parametry próbek gleby pobranej spod ich uprawy. Stwierdzono brak liniowej zależności zawartości ołowiu, kadmu, cynku i magnezu w truskawkach od zawartości tych metali w glebie i tylko nieznaczną zależność między zawartością miedzi i wapnia w truskawkach i w glebie. Wzrost pH gleby w małym stopniu oddziaływał na obniżenie zawartości manganu, kadmu, cynku i chromu i zwiększenie zawartości wapnia, ale nie miał wpływu na zmianę poziomu zawartości ołowiu, miedzi i magnezu w truskawkach. Wskazano na nieznaczny wpływ regionu pobrania próbek na zawartość metali w truskawkach.

IMPACT OF SOME ENVIRONMENTAL FACTORS ON THE CONTENT OF METALS IN STRAWBERRIES

Key words: strawberries, trace elements, macro elements.

Abstract

Twelve elements (macroelements and trace elements) were determined in strawberry fruits sampled from 41 commercial field plantations situated in three provinces of Poland in 2001. Some parameters of soils were estimated also. Some linear relationships were found between the content of copper and calcium in these fruits and soils where they had grown, but no such correlation was detected for lead, cadmium, zinc and magnesium. Increasing pH level of soils had a slightly negative impact on manganese, cadmium, zinc and chromium, but produced positive impact on calcium and had no effect on lead, copper and magnesium in strawberries. Some slight impact of environmental factors, perceived as the sampling region, on the content of the metals in strawberries was also summarized in the paper.

Praca przeglądowa

Leszek Rogalski

TRANSFORMATIONS OF SULFUR COMPOUNDS IN THE AEROSPHERE

**Chair of Air Protection and Environmental Toxicology
University of Warmia and Mazury**

SOURCES OF SULFUR COMPOUNDS IN THE AEROSPHERE

According to KOMARNISKY and others, sulfur compounds belong to the most common aerospheric pollutants. In the troposphere, the lowest layer of the earth's atmosphere, sulfur originates predominantly from natural processes and anthropogenic sources. It usually occurs in the form of dioxide and trioxide, aerosols, sulfuric acid, sulfates (mainly ammonium sulfate), hydrogen sulfide and many other volatile compounds. On the global scale, the mass of sulfur compounds emitted to the aerosphere as a result of anthropogenic activities is similar to the mass of these compounds emitted from natural sources. However, in the urbanized and industrialized areas in Europe and North America natural processes account for 10% of sulfur emission only (FALKOWSKA, KORZENIEWSKI 1998).

NATURAL SOURCES OF SULFUR COMPOUNDS IN THE AEROSPHERE

Sulfur compounds, in the form of hydrogen sulfide and sulfur dioxide, are emitted to the aerosphere during explosive volcano eruptions (SCHÖNWISE 1997). Another major source of these compounds are processes of organic matter decomposition and reduction of inorganic sulfur compounds, e.g. biological reduction of sulfates (HENRY, HIDY 1980) taking place in both marine (oceanic) and terrestrial environments. In the marine environment such processes can be observed first of all in relatively shallow shelves and sandbanks, and in the terrestrial environment – in peatlands, swamps, inland lakes and other sites where anaerobic conditions dominate. During these processes considerable amounts of hydrogen sulfide and some other gaseous sulfur compounds are emitted to the aerosphere, where they oxidize to sulfur dioxide.

A minor, but an important source of sulfur compounds in the aerosphere are sulfate aerosols of marine origin. They may be emitted to the aerosphere from sea and ocean surface. The processes of marine aerosol generation include direct and indirect mechanisms. The direct ones are sea-foam entrainment and spray dispersion on the surface of refracting waves, whereas the indirect processes are all phenomena leading to the formation of gas bubbles in the surface layer of the sea. Marine aerosols are composed of chlorides – 88.7%, and sulfates – 10.8% (FALKOWSKA, KORZENIEWSKI 1998). However, they contain not only sea-salt sulfates, but also sulfates of terrestrial origin (FITZGERALD 1991, O'DAWID et al. 1997).

High atmospheric SO₂ concentrations are also caused by the oxidation of dimethyl sulfide – DMS (chemical formula: (CH₃)₂S), emitted from the sea where it is produced by phytoplankton (NGUYEN et al. 1988, SIMO 2001). This compound is a component of seaweeds containing dimethyl sulfone propionate, a basic constituent of organic matter. Its role has not been investigated in detail yet, but it probably controls osmotic pressure in cells (NGUYEN et al. 1988). Three ways of DMS formation in sea-water are already known:

- from damaged cells formed during seaweed consumption by zooplankton,
- during cell metabolism,
- in the process of phytoplankton population aging (DMS concentrations are different for particular species) (NGUYEN et al. 1988).

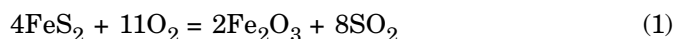
The final effect of SO₂ and DMS changes in the aerosphere is their oxidation to sulfates (CHARLSON et al. 1987, O'NEILL 1998). The atmospheric concentration of dimethyl sulfide is lower than its water concentration, because this compound is reactive and easily undergoes oxidation to sulfur dioxide. It is present in the atmosphere for about one day only (TUNER, LIS 1983).

Terrestrial environments can also be natural sources of sulfate sulfur in the air. Due to wind erosion in dry steppes some amounts of sprayed flowers of sulfur get into the air from the soil surface. Quantification of sulfur compound emission from natural sources is undoubtedly a very difficult task.

ANTHROPOGENIC SOURCES OF SULFUR COMPOUNDS IN THE AEROSPHERE

Considerable quantities of sulfur, in the form of various compounds, are emitted to the atmosphere from anthropogenic sources. The dominant group among those are sulfur oxides emitted as a result of combustion of solid, liquid and gaseous fuels. Major sources of their emission are also the steel industry, oil mining and processing, the chemical industry (processing of sulfur and its compounds), transportation and road traffic, non-ferrous metallurgy and the building industry (KUCOWSKI et al. 1997). The contribution of motor transport in total sulfur compound emission does not exceed 3% (MERKISZ 1994).

All natural fuels, i.e. hard coal, brown coal, petroleum and products of its distillation, and natural gas, contain some amounts of sulfur in the form of organic and inorganic compounds. However, the sulfur content of these fuels is different, depending on their type. For instance, in Poland the average sulfur content of hard coal varies from 0.7 to 3.0%, of brown coal – from 0.6 to 1.2%, of petroleum – from 0.5 to 3.0%. Natural gas contains small amounts of this element, although the sulfur content of some gas deposits may be high. According to rough estimates, approx. half of sulfur contained in hard coal has the form of pyrite (FeS_2), the rest are organic sulfur compounds. During pyrite oxidation SO_2 is formed according to the following reaction:



Considerable quantities of sulfur dioxide are emitted to the atmosphere during ecological catastrophes and military operations. For instance, large quantities of this compound – 4 Mg SO_2 (SCHÖNWISE 1997) were emitted to the air during the Persian Gulf War, when enormous amounts of petroleum were combusted. At present huge quantities of SO_2 are emitted to the air from burning oil-wells.

TRANSFORMATIONS OF SULFUR COMPOUNDS IN THE AEROSPHERE

Sulfur compounds emitted to the atmosphere undergo numerous physical and chemical changes, according to various mechanisms. MAJ (1980) states that authors differ in their opinions on the mechanism of SO₂, and especially H₂S, oxidation in the air, because these changes are significantly affected by many known and unknown factors, such as e.g. daily and seasonal cycles. The courses of reactions are also influenced by the kind and concentration of sulfur compounds, temperature, air humidity, intensity and type of radiation, turbulent diffusion, the presence of other pollutants, e.g. metallic oxides, hydrocarbons and nitrogen oxides, and – according to RYABOSHAPKO et al. (1996) – the duration of their persistence in the aerosphere.

Sulfur dioxide changes in the aerosphere take place mainly under the influence of atmospheric oxygen. Two processes, photochemical and catalytic, play a fundamental role in these changes. The photochemical process takes place in the gaseous phase, and the catalytic one – in the liquid phase. Both these processes lead to the formation of aerosol of sulfuric acid and sulfates.

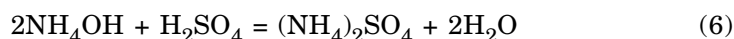
The course of photochemical SO₂ oxidation is as follows:



- * – excited molecules,
- hν – quantum of ultraviolet solar radiation,
- O₃ – chemically active and toxic gas (4).

Ultraviolet radiation plays an important role in this change. SO₂ molecules absorb near ultraviolet quanta ($\lambda > 300$ nm) and enter into the excited state, easily reacting with atmospheric oxygen. The reaction has several stages, and its products are sulfur trioxide (SO₃) and ozone (O₃). Sulfur trioxide absorbs water vapor, forming molecules of sulfur acid, where sulfur has the form of sulfate ions. This reaction can be accelerated by the presence of nitrogen dioxide, ozone or peroxides in the air. If this were the only reaction taking place in the aerosphere, the half-life of sulfur dioxide would be about 30 days. However, the values recorded during investigations are different. According to WEBER (1970), the half-life of SO₂ in the aerosphere is 4 to 5 days, whereas according to PINES (1977) – 30 minutes to 38 hours. There is a close correlation between solar

radiation intensity and sulfur dioxide oxidation (BRICARD 1977). Catalytic oxidation is believed to play a more significant role in the formation of sulfur acid aerosol in the aerosphere. This reaction takes place in the liquid phase, and its course is probably the following: SO_2 dissolved in water drops oxidizes in the presence of catalysts, e.g. salts of Fe, Al., Mn, Cu and other. Spengler MAJ (1980) found that SO_2 oxidation is strongly affected not only by catalysts, but also by pH. For instance, sulfates are not formed in the presence of $1 \mu\text{g Fe}\cdot\text{ml}^{-1}$ at $\text{pH} = 2$. At $\text{pH} = 2.5$ $60 \mu\text{g}$ sulfate ions are formed, and at $\text{pH} = 5$ $150 \mu\text{g}$. Furthermore, according to the Henry's law, water solubility of SO_2 increases with an increase in its atmospheric concentration and a decrease in temperature (KASINA 1981). In the catalytic process light has no effect on oxidation rate, which is affected by the presence of ammonia in the air. In the absence of ammonia oxidation rate is two orders of magnitude lower. Ammonia, passing from the air to the solution, forms ammonium hydroxide which dissociates into NH_4^+ and OH^- ions. The liberated OH^- ions bind H^+ ion excess, which increases the solution pH and accelerates SO_2 oxidation. These processes result in the formation of ammonium sulfate, according to the reaction:



Three kinds of sulfuric acid salts with ammonium ions have been identified in the aerosphere, i.e.: NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ and $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (BROSSET 1978). The presence of calcium sulfate, magnesium sulfate and heavy metal sulfates in the aerosphere has been also confirmed (KASINA 1981).

The results of previous studies show that with increasing height above the sea level SO_2 concentration is reduced much faster than SO_4^{-2} concentration, which is less variable (GEORGH 1970). The half-life of SO_4^{-2} is much longer than the half-life of SO_2 ; according to PINES (1971), it can be 43 days long. It was also found that the presence of NO_2 in the aerosphere intensifies SO_2 photooxidation, whereas the presence of NO significantly inhibits the formation of aerosols (MADELAINÉ and oth. 1972, KASPER-GIEBEL, PAXBAUM 1999). The mechanism of the process taking place in the presence of nitrogen dioxide is the following: irradiated nitrogen dioxide absorbs radiation whose wavelength is shorter than 366 nm, and disintegrates into nitrogen dioxide and oxygen atom:

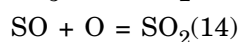
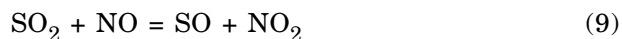


If there is SO_2 in the air, it can oxidize to sulfur trioxide:



MAJ (1980) proved experimentally that in the absence of NO_2 photochemical oxidation of SO_2 (at $\lambda > 300 \text{ nm}$) does not produce aerosol particles in the numbers that could be recorded, whereas in the presence of NO_2 this process leads to the formation of measurable quantities of aerosols. This suggests that reactions with NO_2 are of primary importance in

the formation of condensation nuclei in photochemical changes of SO_2 in the aerosphere. The courses of such changes in the presence of NO_x are most probably as follows:



M – molecule acting as a third body receiving excess energy.

The reaction between SO_2 and NO_2 does not play a major role in this system, as its rate constant is very low. The yield of reactions between atomic oxygen and SO_2 increases with an increase in the $\text{SO}_2 : \text{NO}_x$ ratio. At high values of this ratio, the reaction between atomic oxygen and sulfur dioxide is the dominant. The results obtained by MAJ (1980) show that if the $\text{SO}_2 : \text{NO}_x$ ratio is close to one, the rate of reactions between atomic oxygen and sulfur dioxide is 10 to 20-fold lower than the rate of reactions between nitrogen oxides and atomic oxygen.

The reaction between sulfur dioxide and ozone is also characterized by low efficiency; in the process of SO_2 transformations (SO_2 removal from the atmosphere) a significant role is played by the products of reactions between ozone and nitrogen dioxide (WILSON, LEVY 1970). Reactions in the system SO_2 -hydrocarbons often lead to the formation of aerosols characterized by a disagreeable odor and adverse effects (RADWAŃSKA 1973). Sulfur dioxide, entering into reactions with methane, ethane, propane, *n*-butane and *n*-pentane, forms colorless or pale-yellow non-volatile oily liquid with an unpleasant odor. It was found that SO_2 transformations in the presence of unsaturated hydrocarbons (which are common constituents of polluted atmosphere) do not decide about aerosol formation. If ozone is produced during photochemical oxidation of SO_2 in the presence of unsaturated hydrocarbons, its effects will be visible in the formation of aldehydes and ketones.

The reason for fast changes of sulfur dioxide in the air can be the reactions taking place between SO_2 and different radicals (alkyl, alkoxy and other) in the gaseous phase. CALVERT et al. (1971) proved empirically that methyl radicals easily bind to SO_2 , forming CH_3SO_2 , which in turn attach to double bonds of azomethane. It is possible that such reactions can initiate the formation of aerosols in polluted atmosphere. The main product of the whole complex of photochemical reactions is H_2SO_4 (WILSON, LEVY 1970).

Hydrogen sulfide, containing the most reduced form of sulfur, is rarely present in the air. Some authors are of the opinion that hydrogen sulfide easily undergoes transformation to SO_2 in the process of oxidation in the presence water and oxygen (TUGGLE 1972).



However, in the case of insufficient oxygen supply hydrogen sulfur oxidation is incomplete, and elementary sulfur is produced instead of sulfur dioxide:



Sulfur dioxide can enter into further reactions with water and ammonia, to form $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. In the gaseous phase H_2S is not able to react directly with molecular oxygen (O_2) or ozone, but undergoes oxidation with atomic oxygen:



This reaction is followed by a chain of further changes, resulting in the formation of SO_2 , SO_3 , H_2SO_4 , H_2 and H_2O , characteristic of photochemical smog.

Catalytic oxidation of hydrogen sulfide in the aqueous phase may take place in the presence of fog droplets or in clouds. Hydrogen sulfide is partly water-soluble, and in the presence of molecular oxygen (O_2) and trace quantities of transition metals (i.e. scandium group, titanium group, vanadium group, chromium group, manganese group, etc.) it may undergo oxidation to sulfates. Hydrogen sulfide oxidation with atomic oxygen is also possible. Under normal conditions this process may be very slow, but it seems that in higher tropospheric layers hydrogen sulfide easily undergoes oxidation due to relatively high concentrations of atomic oxygen (FRIEND 1973). In solutions (cloud drops) H_2S may be oxidized by ozone (IRIBARNE, CHO 1988):



This reaction results in the occurrence of acid rains that have a harmful effect on the natural environment.

DWORAK (1994) reported that the major constituents of the atmosphere of Venus and Mars are drops of concentrated sulfuric acids, with additions of other acids, mainly hydrochloric (HCl) and fluorosulfuric (HSO_3F).

CONCLUSIONS

1. There are many sulfur compounds of various origin in the atmosphere, undergoing physical and chemical changes according to certain mechanisms which have not been described in detail yet, despite numerous successful attempts. Therefore, there is a need for further investigation of these transformations.

2. Sulfur compounds present in the aerosphere form atmospheric pollutants whose dry or wet deposition results in acidic precipitation and deposition, having a harmful effect on the biosphere.

3. Transformations of sulfur compounds in the aerosphere are also modified by other factors, including climatic ones, discussed in another paper.

REFERENCES

- BRICARD J., 1977. *Aerosol production in the atmosphere*. Environ. Chem. 11: 29-38.
- BROSSET C. 1978. *Water – soluble sulphur compounds in aerosol*. Atmos. Environ., 12: 25.
- CALVERT J. G., SLATER D.H., GRALL J. W., . 1971. *The Methyl Radical- Sulfur Dioxide Reactions. W; Chemical Reactions in Urban Atmosphere*. Ed. TUESDAY O.S., New York-London- Amsterdam.
- CHARLSON R. I., LOVELOCK I. E., ANDREA M. O., WAREN S. G. 1987. *Oceanic phytoplankton, atmospheric sulfur, cloud albedo and climate*. Nat., 326: 655-661.
- DWORAK Z. D., 1994. *Fizyka środowiska atmosferycznego*. Wyd. AGH, Kraków.
- FALKOWSKA L., KORZENIEWSKI K. 1998. *Chemia atmosfery*. Wyd. Uniw Gdańskiego.
- FITZGERALD J. W., 1991. *Marine aerosols: A review*. Atmos. Environ., 25 A: 533-543.
- FRIEND J. P. 1973. *The Global Sulfur Cycle*. Plenum Press, New York – London.
- GEORGH H. W., 1970. *Contribution to the atmospheric sulfur Budget*. J. Geophys. Res., 75: 2365.
- HENRY R.C., HIDY G.M., 1980. *Potential for atmospheric sulfur from microbial sulfate reduction*. Atmos. Environ., 14: 1095-1103.
- IRIBARNE J.V., CHO H.R. 1988. *Fizyka atmosfery*. PWN, Warszawa.
- KASINA S. 1981. *Procesy przemieszczania, transformacji oraz usuwania związków siarki z atmosfery*. Zakł. Wyd. Inst. Kształtowania Środowiska, Warszawa.
- KASPER- GIEBEL A., PAXBAUM H. 1999. *Deposition of particulate matter in diffusion tube samplers for the determination of NO₂ and SO₂*. Atmos. Environ., 33: 1323-1326
- KOMARNISKY L. A., DVM R., TAPAN K., BASU Ph.D. 2003. *Sulfur: its clinical and toxicologic aspects*. Nutrit., 19: 54-61.
- KUCOWSKI J., LAUDYN D., PRZEKWAŚ M. 1997. *Energetyka a ochrona środowiska*. WNT Warszawa.
- MADÉLAINE G. I., PRADEL J., VIGLE D., DUPOUX- CLERE N. 1972. *Proces fotochemiczny utleniania SO₂ i powstawania submikronowych mgieł kwaśnych*. Ochr. Powietrza, 3.
- MAJ U., 1980. *Zawartość i przemiany związków siarki w atmosferze*. W: *Siarka w biosferze*. Red. J. SIUTA, M. REJMAN-CZAJKOWSKA. PWRiL, Warszawa.
- MERKISZ J. 1994. *Wpływ motoryzacji na skażenie środowiska naturalnego*. Wyd. Politechniki Poznańskiej, Poznań.
- NGUYEN B. C., BELVISO S., MICHALOPOULOS N., GOSTAN I., NIVAL P. 1988. *Dimetyl sulfide production during natural phytoplankton blooms*. Mar. Chem., 24: 1333-1341.
- O'DAWD C. D., SMITH M. H., CONSTERDINE I.E., LOWE J. A. 1997. *Marine aerosol, sea – salt, and the marine sulphur cycle; A short review*. Atmos. Environ., 31: 73-80.
- O'NEILL P. 1998. *Chemia środowiska*. PWN, Warszawa – Wrocław.
- PINES I. 1971. *Mechanizm reakcji tlenków siarki i amoniaku na podstawie danych literaturowych*. Energopomiar, Gliwice, nie publikowane.
- RADWAŃSKA A. 1973. *Przemiany chemiczne i fizyczne związków siarki w aerosferze*. Ochr. Powietrza, 4.

- RYABOSHAPKO A., BARHANOW V., OYOLA P. 1996. *Ozone, sulphur dioxide, condensation nuclei and aerosol composition over the eastern part north Atlantic Basin*. Atmos. Environ., 30 (8): 1305-1315.
- SCHÖNWISE Ch.D. 1997. *Klimat i człowiek*. Wyd. Prószyński i S-ka, Warszawa.
- SIMO R. 2001. *Production of atmospheric sulfur by oceanic plankton: biogeochemical, ecological and evolutionary links*. Trends in Ecology & Evolution, 16: 287-294.
- TUGGLE 1972. *Reactions of Reduced Sulfur Compounds with Ozone*. Floride University.
- TURNER S., LIS P., 1983. *The oceans and the global sulphur budget*. Atmospheric Chem., 23: 36-38.
- WEBER E. 1970. *Contribution to the Residence Time of Sulfur Dioxide in a Polluted Atmosphere*. J. Geophys. Res., 15.
- WILSON W. E., LEVY J. R. 1970. *Study of sulfur dioxide in photochemical smog*. Air Pollution, 20: 385.

Leszek Rogalski, Leszek Lenart

OCCURRENCE OF SULFUR COMPOUNDS IN THE AEROSPHERE

Key words: sulfur compounds, sources of emission, transformations in the aerosphere, atmospheric pollution, aerosols.

Abstract

The paper presents the main natural and anthropogenic sources of sulfur compounds, the proportion of these compounds in natural fuels and their emission to the aerosphere. Particular attention was paid to conditions of photochemical and catalytic oxidation in the air, as well as the behavior of sulfur compounds in the aerosphere. The transformations of sulfur compounds and their reactions with other compounds or elements contribute to air pollution, including the formation of tropospheric ozone and acid rains.

WYSTĘPOWANIE ZWIĄZKÓW SIARKI W ATMOSFERZE

Słowa kluczowe: związki siarki, źródła emisji, przemiany chemiczne, zanieczyszczenie powietrza, aerozole.

Abstrakt

Praca zawiera opis głównych, naturalnych i antropogenicznych źródeł związków siarki, zawartości takich związków w paliwach naturalnych i emisji atmosferycznych pochodzących ze spalania tych paliw. Szczególną uwagę skierowano na warunki fotochemicznego i katalizowanego utleniania siarki w powietrzu oraz zachowanie się związków siarki w atmosferze. Przemiany chemiczne związków siarki oraz ich reakcje z innymi związkami lub pierwiastkami powodują zwiększone zanieczyszczenie powietrza, łącznie z takimi zjawiskami jak tworzenie się ozonu w troposferze oraz powstawanie kwaśnych deszczy.

**Recenzenci prac opublikowanych w Journal of Elementology
vol. 11 no 2 z 2006 r.**

prof. dr hab. med. Stefan Bołoczko, dr hab. Teresa Bowszys, prof. dr hab. inż.
Florian Gambuś, prof. dr hab. Alfreda Graczyk, prof. dr hab. Witold Grzebisz,
prof. dr hab. Edward Niedźwiecki, prof. dr hab. Józef Szarek, prof. zw., prof. dr
hab. Jadwiga Waźbińska, dr hab. Edward Wróbel, prof. dr hab. Brygida Wróblew-
ska-Wierzbicka, dr hab. Mirosław Wyszkowski

Regulamin ogłaszania prac w „Journal of Elementology”

1. Journal of Elementology (kwartalnik) zamieszcza na swych łamach prace oryginalne, doświadczalne, kliniczne i przeglądowe z zakresu przemian biopierwiastków i dziedzin pokrewnych.
2. W JE mogą być zamieszczone artykuły sponsorowane, przygotowane zgodnie z wymaganiami stawianymi pracom naukowym.
3. W JE zamieszczamy materiały reklamowe.
4. Materiały do wydawnictwa należy przesłać w 2 egzemplarzach. Objętość pracy oryginalnej nie powinna przekraczać 10 stron znormalizowanego maszynopisu (18 000 znaków) a przeglądowej 15 stron (27 000 znaków).
5. Układ pracy: **imię i nazwisko autora (-ów), TYTUŁ PRACY, nazwa jednostki, z której pochodzi praca, WSTĘP, MATERIAŁ I METODY, WYNIKI I ICH OMÓWIENIE, WNIOSKI, PIŚMIENNICTWO**, streszczenie w języku polskim i angielskim – minimum 250 słów. Streszczenie powinno zawierać: wstęp (krótko), cel badań, omówienie wyników, wnioski. Przed streszczeniem w języku polskim: **imię i nazwisko Autora (-ów), TYTUŁ PRACY**, Słowa kluczowe (max 10 słów), Abstrakt, **TYTUŁ ANGIELSKI**, Key words, Abstract. U dołu pierwszej strony należy podać tytuł naukowy lub zawodowy, imię i nazwisko autora oraz dokładny adres przeznaczony do korespondencji w języku polskim i angielskim.
6. Praca powinna być przygotowana wg zasad pisowni polskiej. Jednostki miar należy podawać wg układu SI np.: mmol(+) kg⁻¹; kg·ha⁻¹; mol·dm⁻³; g·kg⁻¹; mg·kg⁻¹ (obowiązują formy pierwiastkowe).
7. W przypadku stosowania skrótu po raz pierwszy, należy podać go w nawiasie po pełnej nazwie.
8. Tabele i rysunki należy załączyć w oddzielnych plikach. U góry, po prawej stronie tabeli, należy napisać Tabelę i numer cyfrą arabską, również w języku angielskim, następnie tytuł tabeli w języku polskim i angielskim wyrównany do środka akapitu. Ewentualne objaśnienia pod tabelą oraz opisy tabel winny być podane w języku polskim i angielskim. Wartości liczbowe powinny być podane jako zapis złożony z 5 znaków pisarskich (np. 346,5; 46,53; 6,534; 0,653).
9. U dołu rysunku, po lewej stronie, należy napisać Rys. i numer cyfrą arabską oraz umieścić podpisy i ewentualne objaśnienia w języku polskim i angielskim.
10. Piśmiennictwo należy uszeregować alfabetycznie, bez numerowania, w układzie: Nazwisko Inicjał Imienia (kapitałiki), rok wydania. Tytuł pracy (kursywa). Obowiązujący skrót czasopisma, tom (zeszyt): strony od-do. np. KOWALSKA A., KOWALSKI J. 2002. *Zwartość magnezu w ziemniakach*. Przem. Spoż., 7(3): 23-27.
11. W JE można także cytować prace zamieszczone w czasopismach elektronicznych, wg schematu: Nazwisko Inicjał Imienia (kapitałiki), rok wydania. Tytuł pracy (kursywa). Obowiązujący skrót czasopisma internetowego oraz pełny adres strony internetowej. np. ANTONKIEWICZ J., JASIEWICZ C. 2002. *The use of plants accumulating heavy metals for detoxication of chemically polluted soils*. Electr. J. Pol. Agric. Univ., 5(1): 1-13. hyperlink „http://www” http://www.ejpau.media.pl/series/volume5/issue1/environment/art-01.html
12. Cytując piśmiennictwo w tekście podajemy w nawiasie nazwisko autora i rok wydania pracy (KOWALSKI 1992). W przypadku cytowania dwóch autorów, piszemy ich nazwiska rozdzielone przecinkiem i rok (KOWALSKI, KOWALSKA 1993). Jeżeli występuje większa liczba nazwisk podajemy pierwszego autora z dodatkiem i in., np.: (KOWALSKI i in. 1994). Cytując jednocześnie kilka pozycji, należy je uszeregować od najstarszej do najnowszej, np.: (NOWAK 1978, NOWAK i in. 1990, NOWAK, KOWALSKA 2001).
13. Do artykułu należy dołączyć pismo przewodnie kierownika Zakładu z jego zgodą na druk oraz oświadczenie Autora (-ów), że praca nie została i nie zostanie opublikowana w innym czasopiśmie bez zgody Redakcji JE.
14. Dwie kopie wydruku komputerowego pracy (Times New Roman 12 pkt. z odstępem akapitu 1,5 bez dyskiety) należy przesłać na adres Sekretarza Redakcji:

Dr Katarzyna Glińska-Lewczuk
University of Warmia and Mazury in Olsztyn
pl. Łódzki 2, 10-759 Olsztyn, Poland
kaga@uwm.edu.pl

15. Redakcja zastrzega sobie prawo dokonywania poprawek i skrótów. Wszelkie zasadnicze zmiany tekstu będą uzgadniane z Autorami.
16. Po recenzji Autor zobowiązany jest przesłać w 2 egzemplarzach poprawiony artykuł wraz z dyskietką, przygotowany w dowolnym edytorze tekstu pracującym w środowisku Windows.

Redakcja Journal of Elementology uprzejmie informuje, iż w 2006 r. wprowadza opłatę za druk prac.

Koszt wydrukowania maszynopisu (wraz z rysunkami, fotografiami i tabelami) o objętości nie przekraczającej 6 stron formatu A4, sporządzonego wg następujących zasad:

- czcionka: Times New Roman, 12 pkt, odstęp 1,5;
- 34 wiersze na 1 stronie;
- ok. 2400 znaków (bez spacji) na 1 stronie;
- rysunki i fotografie czarno-białe

wynosi 250 PLN + VAT.

Koszt druku każdej dodatkowej strony (wraz z rysunkami, fotografiami i tabelami) wynosi 35 PLN + VAT

Koszt druku 1 rysunku lub fotografii w kolorze wynosi 150 PLN + VAT

Uwaga:

- 1) prace nadesłane w 2005 r będą opublikowane bezpłatnie,
- 2) z opłaty za druk pracy zostaną zwolnieni lekarze niezatrudnieni w instytutach naukowych, wyższych uczelniach i innych placówkach badawczych.

Komitet Redakcyjny

Guidelines for Authors „Journal of Elementology”

1. Journal of Elementology (a quarterly) publishes original scientific or clinical research as well as reviews concerning bioelements and related issues.
2. Journal of Elementology can publish sponsored articles, compliant with the criteria binding scientific papers.
3. Journal of Elementology publishes advertisements.
4. Each article should be submitted in duplicate. An original paper should not exceed 10 standard pages (18 000 signs). A review paper should not exceed 15 pages (27 000 signs).
5. The paper should be laid out as follows: **name and surname of the author(s), TITLE OF THE ARTICLE, the name of the scientific entity, from which the paper originates, INTRODUCTION, MATERIAL AND METHODS, RESULTS AND DISCUSSION, CONCLUSIONS, REFERENCES**, abstract in the English and Polish languages, min. 250 words. Summary should contain: introduction (shortly), aim, results and conclusions. Prior to the abstract in the English language the following should be given: **name and surname of the author(s), TITLE**, Key words (max 10 words), Abstract, **TITLE**, Key words and Abstract in Polish. At the bottom of page one the following should be given: scientific or professional title of the author, name and surname of the author, detailed address for correspondence in the English and Polish languages.
6. The paper should be prepared according to the linguistic norms of the Polish and English language. Units of measurements should be given in the SI units, for example mmol(+) kg⁻¹; kg ha⁻¹; mol dm⁻³; g kg⁻¹; mg kg⁻¹ (elemental forms should be used).
7. In the event of using an abbreviation, it should first be given in brackets after the full name.
8. Tables and figures should be attached as separate files. At the top, to the right of a table the following should be written: Table and table number in Arabic figures (in English and Polish), in the next lines the title of the table in English and Polish adjusted to the centre of the paragraph. Any possible explanation of the designations placed under the table as well as a description of the table should be given in English and Polish. Numerical values should consist of five signs (e.g. 346.5, 46.53, 6.534, 0.653).
9. Under a figure, on the left-hand side, the following should be written: Fig. and number in Arabic figures, description and possible explanation in Polish and English.
10. References should be ordered alphabetically but not numbered. They should be formatted as follows: Surname First Name Initial (capital letter), year of publication, Title of the paper (italics). The official abbreviated title of the journal, volume (issue): pages from - to. e.g. KOWALSKA A., KOWALSKI J. 2002. *Zawartość magnezu w ziemiachach*. Przem. Spoż., 7(3): 23-27.
11. It is allowed to cite papers published in electronic journals formatted as follows: Surname First Name Initial (capital letters), year of publication. Title of the paper (italics). The official abbreviated title of the electronic journal and full address of the website. e.g. ANTONKIEWICZ J., JASIEWICZ C. 2002. *The use of plants accumulating heavy metals for detoxication of chemically polluted soils*. Electr. J. Pol. Agric. Univ., 5(1): 1-13. hyperlink „<http://www.ejpau.pl/series/volume5/issue1/environment/art-01.html>” <http://www.ejpau.pl/series/volume5/issue1/environment/art-01.html>
12. In the text of the paper a reference should be quoted as follows: the author's name and year of publication in brackets, e.g. (KOWALSKI 1992). When citing two authors, their surnames should be separated with a comma, e.g. (KOWALSKI, KOWALSKA 1993). If there are more than two authors, the first author's name should be given followed by et al., e.g. (KOWALSKI et al. 1994). When citing several papers, these should be ordered chronologically from the oldest to the most recent one, e.g. (NOWAK 1978, NOWAK et al. KOWALSKI et al. 1990, NOWAK, KOWALSKA 2001).

13. A paper submitted for publication should be accompanied by a cover letter from the head of the respective institute who agrees for the publication of the paper and a statement by the author(s) confirming that the paper has not been and will not be published elsewhere without consent of the Editors of the Journal of Elementology.
14. Two computer printed copies of the manuscript (Times New Roman 12 fonts, 1.5-spaced, without a diskette) should be submitted to the Editor's Secretary:

Dr Katarzyna Glińska-Lewczuk
University of Warmia and Mazury in Olsztyn
Pl. Łódzki 2, 10-759 Olsztyn, Poland
[**kaga@uwm.edu.pl**](mailto:kaga@uwm.edu.pl)

15. The Editors reserve the right to correct and shorten the paper. Any major changes in the text will be discussed with the Author(s).
16. After the paper has been reviewed and accepted for publication, the Author is obliged to send the corrected version of the article together with the diskette. The electronic version can be prepared in any word editor which is compatible with Windows software.