

**Journal
of
Elementology**

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

**Tom/
Volume 11**

**Numer/
Number 4**

**Grudzień/
December 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 Czapla (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 Kozielec (Szczecin),

prof. dr hab. Andrzej Lewenstein (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-Śmietańska (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

Sekretarze Redakcji/Secretary

dr Katarzyna Glińska-Lewczuk

dr Jadwiga Wierzbowska

Adres Redakcji/Editorial Office

dr Katarzyna Glińska-Lewczuk

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie

pl. Łódzki 2, 10-756 Olsztyn, tel. +48 89 5234349

e-mail: kaga@uwm.edu.pl, e-mail: jawierz@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. 11,0; ark druk. 9,25; pap. offset. kl. III 80 g B-1
Druk: MIRDRUK, 10-080 Olsztyn, ul. Profesorska 9, tel. 857-90-34

Spis treści

Prace oryginalne

T. BOWSZYS, K. RUSZKOWSKI, J. WIERZBOWSKA, T. WOJCIECHOWSKI – <i>Wpływ wapnowania na zawartość i wynos manganu z plonem żyta ozimego</i>	421
A. GAWŁOSKA-KAMOCKA – <i>Selen w artykułach spożywczych. Cz. 1. Napoje</i>	431
A. GAWŁOSKA-KAMOCKA – <i>Selen w artykułach spożywczych. Cz. 2. Produkty cukiernicze i zbożowe</i>	439
M. HERMAN, M. WIECZOREK, M. MATUSZEK, J. TOKARCZYK, M. STAFIŃSKI, P. KOŚCIELNIAK – <i>Oznaczanie chloranów w wodach wodociągowych w aspekcie ochrony środowiska</i>	449
W. NOCOŃ – <i>Zawartość metali ciężkich w osadach dennych rzeki Kłodnicy</i>	457
M. OLSZEWSKA – <i>Wpływ niedoboru potasu na wskaźniki wymiany gazowej, indeks zieloności liści (SPAD) oraz plonowanie życicy trwałej i kupówki pospolitej</i> .	467
P. PAŚKO, Z. ZACHWIEJA, M. KROŚNIAK – <i>Zawartość magnezu w dietach studentów Wydziału Farmaceutycznego Collegium Medicum UJ w Krakowie w latach 2003 i 2004</i>	477
K. PULIKOWSKI, S. KOSTRZEWIA, J. PALUCH, S. SZEWRAŃSKI – <i>Stężenie i ładunek magnezu oraz wapnia w odciekach drenarskich</i>	483
M. SKWIERAWSKA, B. ZAWADZKI, L. ZAWARTKA – <i>Wpływ różnych dawek i form siarki na zawartość magnezu w glebie i roślinach</i>	495
A. STOLARKA, A. IŻEWSKA – <i>Zawartość niektórych metali w suszach z <i>Lentinus edodes</i>, <i>Avicularia avicula</i>, <i>Avicularia polytricha</i></i>	507
R. TARGONSKI, J. KUCHARSKI, J. WYSZKOWSKA – <i>Wpływ niektórych statyn na bakterie i promieniowce</i>	513

Prace przeglądowe

S.A. KISS, Z. GALBÁCS, G. GALBÁCS – <i>The role of magnesium in the supposed mechanism of anaesthesia</i>	521
A. SOŁTYS, B. BARABASZ-KRASNÝ, K. LELEK – <i>Terapia wodna w dawnym uzdrowisku w Ojcowie</i>	541
M. ZABOROWSKA, J. WYSZKOWSKA, J. KUCHARSKI – <i>Aktywność mikrobiologiczna gleb zanieczyszczonych cynkiem</i>	557

Contents

Original papers

T. BOWSZYS, K. RUSZKOWSKI, J. WIERZBOWSKA, T. WOJCIECHOWSKI – <i>Effect of liming on manganese content and removal with winter rye harvest</i>	421
A. GAWŁOSKA-KAMOCKA – <i>Selenium in food products. Part 1. Beverages</i>	431

A. GAWŁOSKA-KAMOCKA – <i>Selenium in food products. Part 2. Confectionery products and cereal products</i>	439
M. HERMAN, M. WIECZOREK, M. MATUSZEK, J. TOKARCZYK, M. STAFIŃSKI, P. KOŚCIELNIAK – <i>Determination of chlorite in drinking water and related aspects of environment protection</i>	449
W. NOCOŃ – <i>Heavy metal content in bottom sediments of the Kłodnica river</i>	457
M. OLSZEWSKA – <i>The effect of potassium deficiency on gas exchange parameters, leaf greenness index (SPAD) and yielding of perennial ryegrass and orchard grass</i>	467
P. PAŚKO, Z. ZACHWIEJA, M. KROŚNIAK – <i>Magnesium content in the diets of students of the Faculty of Pharmacy of the Jagiellonian University Medical College in Cracow in 2003 and 2004</i>	477
K. PULIKOWSKI, S. KOSTRZEWIA, J. PALUCH, S. SZEWRAŃSKI – <i>Concentration and load of magnesium and calcium In drainage waters</i>	483
M. SKWIERAWSKA, B. ZAWADZKI, L. ZAWARTKA – <i>Influence of different doses and forms of sulphur on magnesium content in soil and plants</i>	495
A. STOLARSKA, A. IŻEWSKA – <i>Contents of metals in dried <i>Lentinus edodes</i>, <i>Avicularia avicula</i>, <i>Avicularia polytricha</i></i>	507
R. TARGOŃSKI, J. KUCHARSKI, J. WYSZKOWSKA – <i>Influence of some statins on bacteria and actinomycetes</i>	513

Review papers

S.A. KISS, Z. GALBÁCS, G. GALBÁCS – <i>The role of magnesium in the supposed mechanism of anaesthesia</i>	521
A. SOŁTYS, B. BARABASZ-KRASNY, K. LELEK – <i>Water therapy in the former spa of Ojców</i>	541
M. ZABOROWSKA, J. WYSZKOWSKA, J. KUCHARSKI – <i>Microbiological activity of zinc-contaminated soils</i>	557

**Teresa Bowszys, Krzysztof Ruszkowski,
Jadwiga Wierzbowska, Tomasz Wojciechowski**

EFFECT OF LIMING ON MANGANESE CONTENT AND REMOVAL WITH WINTER RYE HARVEST

**Chair of Agricultural Chemistry and Environmental Protection
University of Warmia and Mazury in Olsztyn**

INTRODUCTION

One of the primary criteria for the assessment of plant supply with manganese is the content of this microelement in soil, which is shaped by liming and mineral fertilization among other factors. New hybrid varieties of winter rye cultivated on soils low in reaction may take up excessive amounts of manganese. As a result, the chemical composition of the crops undergoes modifications. MAKARSKA et al. (2004) found significant differences in Mn content between kernels of some rye strains and parental forms. According to Schäfer and Anke (2005) as well as SCHÄFER and SEIFERT (2005) excess manganese in diet can have adverse effect on human and animal health. Manganese fertilization requirements of crops are assessed according to their nutritional demands and soil pH and Mn availability. Numerous studies suggest that soil supplies of microelements can vary under the effect of fertilization treatments applied (CZUBA 2000, ŁĄBĘTOWICZ and RUTKOWSKA 2001, OBOJSKI and STRĄŻYŃSKI 1995). Heavy metals, including manganese, when present in excessive amounts in soil are transported to plants. BECKETT and DAVIS (1997) claim that a thorough chemical analysis of aerial parts of plants is the best indicator of soil pollution.

dr hab. Teresa Bowszys, prof. UWM, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski, Katedra Chemii Rolnej i Ochrony Środowiska, 10-744 Olsztyn, ul. Oczapowskiego 8 tel (089) 523 32 39;
e-mail bowter@uwm.edu.pl

The purpose of this study has been to determine the effect of liming and multi-component fertilizers on the content of manganese in soil and utilisation of this microelement by different varieties of winter rye.

MATERIAL AND METHODS

Field studies with two hybrid varieties of rye Nawid F₁ and Ursus F₁ as well as a population cultivar Dańskowskie Złote were carried out in 2001–2003. The trials were established on typical brown soil, classified as class IVa in the soil bonitation system, good rye complex, which contained moderate amounts of manganese (Table 1). A two-factor experiment was established in a random sub-blocks design.

Table 1
Tabela 1

Some physical and chemical properties of the soils used in the experiment
Niektóre właściwości fizyczne i chemiczne gleb użytych w doświadczeniu

Year Rok	Soil Gleba	Organic matter Materia organiczna g·kg ⁻¹	pH 1 mol KCl·dm ⁻³	Content Zawartość Mn mg·kg ⁻¹
2001	psg	12.1	4.8	120.92
2002	psg	12.9	5.8	139.70
2003	psg	12.6	5.3	110.78

psg – slightly loam sand – piasek słabo gliniasty

Fertilization with 100 kg N, 30 kg P and 72 kg K·ha⁻¹ was applied in the form of multi-component and single fertilizers (ammonium nitrate 34%, urea 46%, triple superphosphate 46%, potassium salt 56%). Nitrogen fertilization was balanced for all the objects of the experiment. The experiment design involved 12 fertilization objects (6 in a series with lime added at 1.76 t CaO·ha⁻¹ and 6 without liming): 1) without fertilization, 2) NPK (single fertilizers), 3) Polifoska 8, 4) Polimag 305, 5) Luboplön 4, 6) Lubofoska.

The concentration of manganese in soil (extraction with 1 mol HCl·dm⁻³) and in the crops (mineralization in a mixture of the acids H₂SO₄, HClO₄ and HNO₃) was determined by ASA method using a Schimadzu AA apparatus (a lamp with a hollow cathode and SR correction). The results of the chemical analyses were processed statistically using analysis of variance and regression.

Results of the analysis of reference materials
Wyniki oznaczeń materiału certyfikowanego

Value – Wartość $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}\text{s.m.}$	Virginia Tobacco Leaves CTA-VTL-2
	Mn
Certified – Certyfikowana	79.7 ± 2.6
Determined – Oznaczona	77.6 ± 1.4

RESULTS AND DISCUSSION

The liming treatments applied in the experiment raised the soil reaction measured in $1 \text{ mol KCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Table 2). The most beneficial effect on the soil reaction was demonstrated for the following multi-component fertilizers: Luboplón 4 and Lubofoska, which are additionally enriched with CaO and MgO, and for Polimag 305 (MgO).

Table 2
Tabela 2

Soil pH after winter rye harvest
Odczyn gleby po zbiorze żyta ozimego

Year Rok	Treatment Obiekt	Fertilizers – Nawozy					
		0	NPK	Polifoska 8	Polimag 305	Luboplón 4	Lubofoska
$1 \text{ mol KCl} \cdot \text{dm}^{-3}$							
2001	+ Ca	5.90	5.93	5.73	5.63	6.23	6.00
	- Ca	5.73	5.53	5.40	5.40	5.87	5.11
2002	+ Ca	6.09	6.45	6.30	6.30	6.16	6.17
	- Ca	5.41	5.69	5.38	5.40	5.42	5.33
2003	+ Ca	7.19	6.95	6.37	6.65	7.01	6.90
	- Ca	6.17	6.07	6.23	6.09	6.26	6.16

After the harvest of winter rye soil was characterized by a moderate content of available manganese, ranging on average from 121 to 151 $\text{mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ depending on the cultivar. Although liming limited the amount of this form of manganese in soil, it did not change the class of soil fertility in this microelement (Figure 1). Also MERCİK and STĘPIEŃ (2000) proved that soils did not alter their manganese fertility class under the effect of varied mineral fertilization which had been carried out for more than twenty years. On the other hand, CHOROMAŃSKA (1992) claimed that liming, and the subsequent change in soil reaction, always limited the content of manganese in soil. The analysis of regression completed in

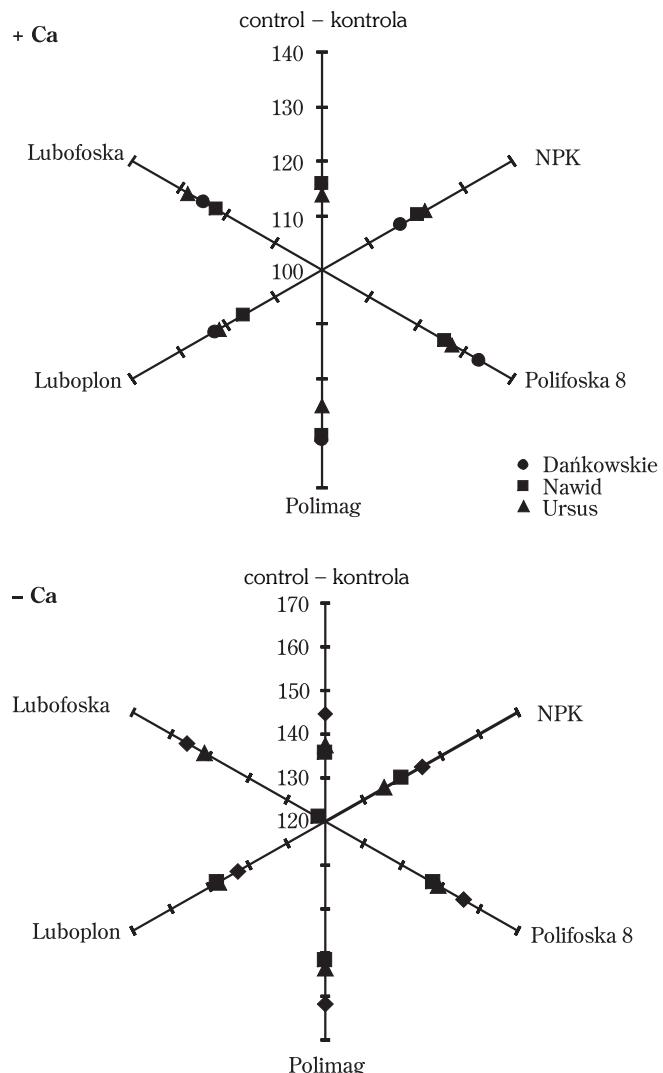


Fig. 1. The influence of applied fertilization on manganese content in soil after harvest of rye
Rys. 1. Wpływ nawożenia na zawartość maganu w glebie po zbiorze żyta

our study demonstrated a significant positive correlation between hydrolytic acidity and the content of available manganese in soil. This correlation was stronger in the objects which had not been limed ($R^2=0.75$; $b_{y/x}=5.811$) – Figure 2.

The concentration of manganese in rye grain and straw was cultivar-dependent (Table 3). The smallest Mn content was determined in the hybrid cultivar Ursus ($22 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m.), while the highest Mn concentration occurred in cv. Nawid and the population cultivar Dańkowskie Złote (ca $25 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m.).

Table 3
Tabela 3

Manganese content in winter rye in relation to cultivar and fertilization (mg·kg⁻¹ d.m.)
Zawartość manganu w zycie ozimym w zależności od odmiany i nawożenia (mg·kg⁻¹ s.m.)

Part of plant Część rośliny	Treatment Obiekt	Fertilizer – Nawóz						
		0	NPK	Polifoska 8	Polimag 305	Luboplon 4	Lubofoska	mean średnia
Dańkowskie Złote								
Grain Ziarno	+ CaO - CaO	25.28 28.43	22.57 23.86	23.92 25.61	24.08 24.76	22.98 23.97	23.98 26.15	23.80 25.46
Mean – Średnia		26.86	23.22	24.77	24.42	23.48	25.07	24.63
Straw Słoma	+ CaO - CaO	10.53 11.19	11.15 12.49	10.26 13.91	11.08 13.44	10.28 13.55	12.57 14.74	10.98 13.22
Mean – Średnia		10.86	11.82	12.09	12.26	11.92	13.66	12.10
Nawid								
Grain Ziarno	+ CaO - CaO	25.57 28.85	24.24 25.19	19.55 24.55	21.49 25.59	24.94 28.75	24.53 26.48	23.39 26.57
Mean – Średnia		27.21	24.72	22.05	23.54	26.85	25.51	24.98
Straw Słoma	+ CaO - CaO	12.36 14.13	11.25 15.53	12.17 12.20	11.90 13.41	13.15 14.45	12.39 13.74	12.20 13.91
Mean – Średnia		13.25	13.39	12.19	12.66	13.80	13.07	13.06
Ursus								
Grain Ziarno	+ CaO - CaO	22.98 25.38	20.31 24.42	21.24 21.93	20.75 21.83	20.23 21.58	21.03 23.08	21.09 23.04
Mean – Średnia		24.18	22.37	21.59	21.29	20.91	22.06	22.07
Straw Słoma	+ CaO - CaO	10.57 11.37	10.75 12.12	11.93 11.99	10.11 11.36	9.83 12.70	11.61 18.36	10.80 12.98
Mean – Średnia		10.97	11.44	11.96	10.74	11.27	14.99	11.89
NIR 0.05 LSD 0.05	part of plant część rośliny	Dańkowskie Złote		Nawid		Ursus		
a - liming wapnowanie	grain – ziarno	n.i		2.70		1.73		
	straw – słoma	1.96		1.70		2.11		
b-fertilizers nawozy	grain – ziarno	3.53		3.65		2.58		
	straw – słoma	2.79		n.i		3.65		
a x b	grain – ziarno	n.i		n.i		n.i		
	straw – słoma	n.i		4.29		5.16		

Similar tendencies appeared for the Mn content in straw. Liming significantly reduced the content of manganese in grain yielded by cv. Nawid (ca 14% decline) and cv. Ursus (9%). Significant depression, compared to the control, in the manganese content in grain of the hybrid cultivars obtained after fertilization treatments with Luboplon 4 and Lubofoska could have been caused by the effect

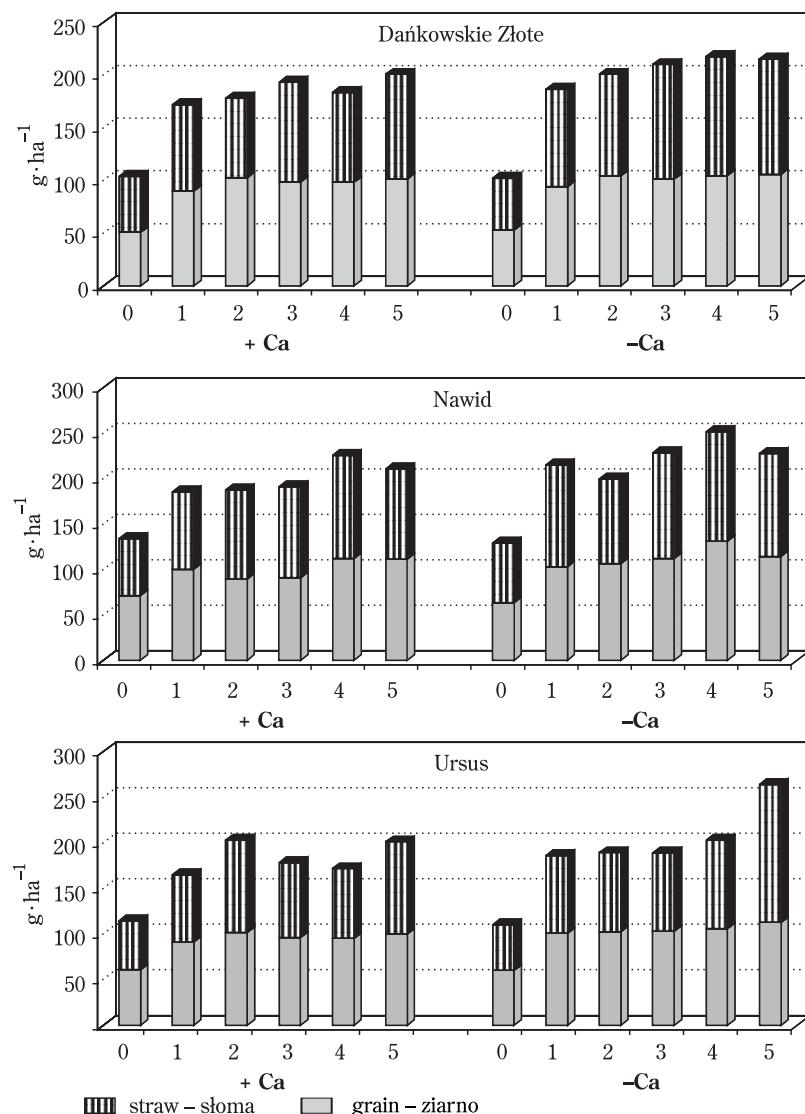


Fig. 2. Removal of manganese with yield of grain and straw of rye: 0 – control, 1 – NPK, 2 – Polifoska 8, 3 – Polimag 305, 4 – Luboplon 4, 5 – Lubofoska

Rys. 2. Wynos manganu z plonem żyta: 0 – kontrola, 1 – NPK, 2 – Polifoska 8, 3 – Polimag 305, 4 – Luboplon 4, 5 – Lubofoska

of 'dissolution' of the microelement in greater yield volumes. The effect of liming on the lowering of manganese content in straw was significantly stronger in the case of cv. Ursus and Dańskowskie Złote (20%) and slightly weaker for cv. Nawid (14%). In general, all the fertilizers resulted in some increase in the Mn content in straw, but it was only after the application of Lubofoska that the increase was

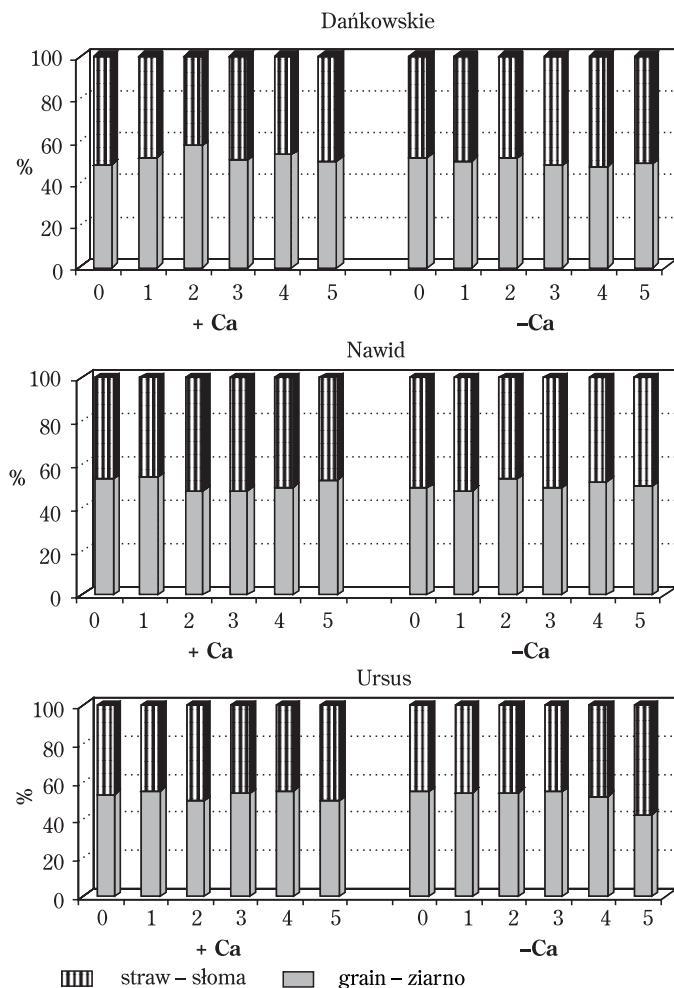


Fig. 3. The influence of applied fertilization on manganese distribution in grain and straw of rye
(legends as Fig. 2)

Rys. 3. Wpływ nawożenia na dystrybucję manganu w ziarnie i słomie żyta (objaśnienia p. rys. 2)

significant versus the control. The removal of manganese with crop harvest depended on both the type of fertilization and the crop cultivar. Among the cultivars tested, the lowest amounts of manganese were taken up by cv. Dańkowskie Złote (175 g), followed by Ursus (181 g) and Nawid (197 g Mn·ha⁻¹) – Figure 3. The results of our experiments enabled us to conclude that the percentage of manganese accumulated in winter rye grain and straw depended on the cultivar. Cultivar Ursus is capable of accumulating higher quantities of Mn in grain than cv. Nawid (Figure 4). The research completed by SPIAK (1996) also confirmed that

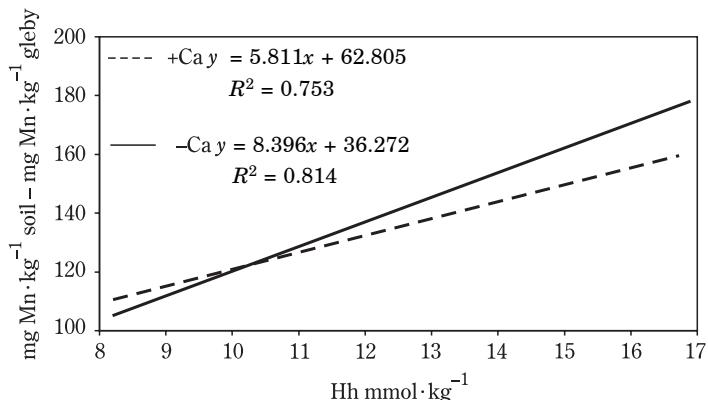


Fig. 4. Relationship between hydrolytic acidity and the concentration Mn in the soil
Rys. 4. Zależność między kwasowością hydrolityczną a zawartością Mn w glebie

under identical conditions of growth and development plants were capable to accumulate various amounts of microelements in their tissues, which was related to a plant species and variety.

CONCLUSIONS

1. Liming in the dose of $1.76 \text{ t CaO} \cdot \text{ha}^{-1}$ evidently depressed the amount of available manganese in soil.
2. The content of manganese in rye grain, depending on the cultivar, varies from 22 to $25 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m. Higher concentration of this element was determined in the limed objects and the type of a fertilizer applied had a much weaker influence.
3. The removal of manganese with rye yield from non-limed objects was ca 10% smaller and depending on the cultivar varied from 175 to $197 \text{ g Mn per hectare}$.

REFERENCES

- BECKETT P.H.T., DAVIES R.D. 1977. *Upper critical levels of toxic elements in plants*. New Phytologist, 79: 95-106.
CHOROMAŃSKA D. 1992. Zmiany zawartości manganu w paszy użytków zielonych w wyniku stosowania 9-letniego nawożenia magnezem przy dwóch poziomach sałetry amonowej. Mat. VII Symp. „Mikroelementy w rolnictwie”, Wrocław, ss. 385-388.
CZUBA R. 2000. Mikroelementy we współczesnych systemach nawożenia. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 471: 161-169.

- ŁABĘTOWICZ J., RUTKOWSKA B. 2001. *Czynniki determinujące stężenie mikroelementów w roztworze glebowym.* Post. Nauk Rol., 6: 75-85.
- MAKARSKA E., GRUSZECKA D., MiĄć A. 2004. *Zmiany w składzie mineralnym ziarniaków nowych translokacyjnych rodów żyta odmiany Amilo z Dasypyrum villosum L. Candargy.* J. Elementol., 9 (3): 393-398.
- MERCIK S., STEPIEŃ S. 2000. *Dostępność mikroelementów w doswiadczeniach wieloletnich w zależności od nawożenia i odczynu gleby.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 471: 395-402.
- OBOJSKI J., STRĄCZYŃSKI J. 1995. *Odczyn i zasobność gleby w makro- i mikroelementy.* Wyd. IUNG Puławy, 1-40.
- SCHÄFER U., ANKE M. 2005. *Is there cause for concern about the nutritional manganese supply?* J. Elementol., 10 (4): 1025-1034.
- SCHÄFER U., SEIFERT M. 2005. *Is there cause for concern about the environmental exposure of humans to manganese?* J. Elementol., 10 (4): 1035-1044.
- SPIAK Z. 1996. *Aktualny stan badań nad zagadnieniem nadmiaru metali ciężkich w glebach i roślinach.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 471: 769-775.

Teresa Bowszys, Krzysztof Ruszkowski, Jadwiga Wierzbowska, Tomasz Wojciechowski

**EFFECT OF LIMING ON MANGANESE CONTENT AND REMOVAL
WITH WINTER RYE HARVEST**

Key words: winter rye, cultivars, manganese, liming, mixed fertilizer.

Abstract

A two-factorial field experiment in a randomized subplot design was performed in the years 2001–2003 on light soil. The aim of researches was qualification of fertilization of winter rye and of liming intervention's influence on formation of mobility manganese content ($1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$) in the soil and on the concentration and removal of this element from tested cultivars' yield. Balanced NPK fertilization ($N = 90$, $P = 30$, $K = 72 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) was applied with and without liming ($\text{CaO } 1.76 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$). The following fertilizers were applied: single-component fertilizers – ammonium nitrate (pre-sowing fertilization), urea (top-dressing), triple superphosphate, 56% potassium salt; multi-component fertilizers – Polifoska 8, Polimag 305, Luboplon and Lubofoska. The soil after harvest of rye characterised with middle abundance in available manganese and according to cultivar fluctuated approximately from 121 to 151 $\text{mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$. Although liming interventions reduced the amount of this form of manganese it hasn't changed its class of resources. The last contents of manganese was stated in grain of hybrid cultivar Ursus F₁, more in grain Dankowskie Złote and Nawid F₁. Similar tendency showed concentration of manganese in rye straw. On removed manganese from plants' crop had influence both liming and cultivar. From tested cultivars the least of component was drawn by rye Dankowskie Złote – 175 g, more Ursus – 181 g and Nawid – 197 g Mn per ha.

**Teresa Bowszys, Krzysztof Ruszkowski, Jadwiga Wierzbowska,
Tomasz Wojciechowski**

**WPŁYW WAPNOWANIA NA ZAWARTOŚĆ I WYNOS MANGANU
Z PLONEM ŻYTA OZIMEGO**

Słowa kluczowe: żyto ozime, odmiany, mangan, wapnowanie, nawozy wieloskładnikowe.

Abstrakt

W latach 2001–2003 na glebie lekkiej przeprowadzono dwuczynnikowe doświadczenie metodą losowanych podbloków. Badano wpływ nawożenia żyta ozimego oraz zabiegu wapnowania na kształtowanie się zawartości manganu ruchomego ($1 \text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$) w glebie, a także koncentrację i wynos tego pierwiastka z plonem testowanych odmian. Zbilansowane nawożenie NPK ($\text{N} = 90, \text{P} = 30, \text{K} = 72 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$) stosowano w serii wapnowanej ($\text{CaO } 1,76 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$) i bez wapnowania. Z nawozów pojedynczych stosowano saletrę amonową (przedśiewnie), mocznik (pogłówne), superfosfat potrójny, sól potasową 56%, a z nawozów wieloskładnikowych: Polifoskę 8, Polimag 305, Luboplon 4 i Lubofoskę. Gleba po zbiorze żyta ozimego była średnio zasobna w mangan przyswajalny i – w zależności od odmiany – wartość ta wała się średnio od 121 do $151 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$. Mimo że zabieg wapnowania ograniczał ilość tej formy manganu, to nie zmieniał jej klasy zasobności. Najmniejszą zawartość manganu stwierdzono w ziarnie odmiany mieszańcowej Ursus F₁ ($22 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$), więcej w ziarnie odmiany Dańskowskie Złote i Nawid F₁ ($25\text{-}30 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$). Podobną tendencję wykazywała koncentracja manganu w słomie żyta. Na wynos manganu z plonem roślin miały wpływ zarówno wapnowanie, jak i odmiana. Z testowanych odmian najmniej tego składnika pobierało żyto odmiany Dańskowskie Złote – 175 g, więcej Ursus – 181 g i Nawid – 197 g Mn z 1 ha.

Agnieszka Gawłoska-Kamocka

SELEN W ARTYKUŁACH SPOŻYWCZYCH Cześć 1. Napoje

Wyższa Szkoła Zawodowa w Łodzi

WSTĘP

Istotna fizjologiczna rola selenu w żywieniu człowieka oraz jego potencjalna toksyczność powodują, że w wielu krajach prowadzone są badania mające na celu określenie form tego pierwiastka w spożywanej żywności oraz ewentualnych jego niedoborów lub nadmiarów w dietach mogących stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzi i zwierząt.

Mimo wzrostu zainteresowania selenem jako ważnym biopierwiastkiem, w dalszym ciągu zbyt mało jest danych doświadczalnych dotyczących zarówno występowania, jak i jego znaczenia dla organizmu. Brak jest informacji na temat form występowania i stopni utlenienia selenu w wodach naturalnych. Niewystarczające są także dane doświadczalne dotyczące zarówno sumarycznej zawartości tego pierwiastka w różnych rodzajach żywności i w całodobowych dietach ludności w Polsce, jak i interakcji selenu z innymi składnikami pożywienia.

Stosunkowo mało prac poświęcono opracowaniu optymalnych warunków oznaczania selenu oraz odpowiednich procedur postępowania. W dotychczas opublikowanych pracach nie położono nacisku także na badania wpływu towarzyszących składników na wyniki oznaczania selenu. W wielu opublikowanych pracach nie dokonano pełnej analizy błędów popełnionych podczas oznaczania tego mikroelementu.

W ramach tej pracy podjęto szerokie badania doświadczalne zmierzające do określenia zawartości selenu w różnych rodzajach napojów.

dr inż. Agnieszka Gawłoska-Kamocka, Wyższa Szkoła Zawodowa Łódzkiej Korporacji Oświatowej,
90- 251 Łódź, ul. Jaracza 70

dr inż. Agnieszka Gawłoska-Kamocka, University of Łódź ; 90-251 Łódź, ul. Jaracza 70

MATERIAŁ I METODY

Wybór i charakterystyka badanych próbek

Badaniami doświadczalnymi objęto próbki wód mineralnych, barwionych napojów i soków owocowych. Wszystkie badane próbki zakupiono w punktach handlu detalicznego na terenie kraju, a w szczególności na terenie miasta i regionu Łodzi. Spośród badanych w niniejszej pracy próbek napojów, większość stanowiły barwione napoje: żółte, czerwone i pomarańczowe. Pozostałe próbki były bezbarwne.

Obiektem szczegółowych badań były 23 próbki wód gazowanych i niegazowanych, takich, jak Muszynianka, Galicjanka, Evita, Mazowszanka, Multi Vita, Kryniczanka, Krynica Zdrój, Sparking Water, Woda Sodowa Fructom, Nałęczowianka, Jurajska, Perła Kryniczki, Cristal, Wielka Pieniawa, Krakowianka, Ostromecko, Ostromecko citron, Evian, Oda, Słowianka, Staropolanka, Piwniczanka i Zdroje Grodziska. Wśród badanych próbek były także soki owocowe i warzywne, takie jak: Kubuś, Smakuś, Tarczyn, Dr Witt, Hortex, Fortuna, Dick Black, Prof. Zdrówko, Vita, Expl, Sonda, Garden, Fresko-MisSut, Bahama-Tuatta, Juice Alvalle, Skipper-Tirol-Milch i Juice Bowl-Loza.

Badaniami objęto również próbki barwionych napojów, takich jak: Coca-Cola, Pepsi Cola, Mr. Jim's, Hellena, Hoop Top, Tęcza, Alfa Vita, Frugo, Och, Tarczyn, Tymbark, Szał, Soker, OwoMoc, 7up i Cappy.

Fizykochemiczne metody badań

W badaniach doświadczalnych śladowe ilości selenu w roztworach mineralizatów badanych próbek oznaczano niezależnymi metodami instrumentalnymi, takimi jak:

- absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) z zastosowaniem spektrofotometru firmy australijskiej GBC Avanta Ver 1.3.1;
- elektronowa spektrofotometria absorpcyjna (UV/VIS) z użyciem spektrofotometru UV/VIS HP – 8453 firmy Hewlett Packard (Niemcy);
- spektrofluorimetria (SF) za pomocą Fluorescence Spectrophotometer, typu F-2000, produkcji Hitachi (Japonia).

Badane próbki napojów uprzednio mineralizowano z użyciem aparatu mikrofalowego Maxidigest MX 350, Prolabo (Francja). Odczytów absorbancji (A) badanych roztworów dokonywano przy długości fali świetlnej $\lambda = 196$ nm (AAS) lub $\lambda = 420$ nm (UV/VIS), lub $\lambda = 327/371$ nm (SF). Jako odczynnika reagującego użyto 3,3' – diaminobenzydynę (DAB). Do ekstrakcji utworzonego barwnego (żółtego) piazoselenolu wykorzystano, z pomyslnym rezultatem,toluen. Zasadę oznaczania selenu przedstawiono w publikacji MASŁOWSKIEJ, GAWŁOSKIEJ (1999). Charakterystykę metod oznaczania selenu w środkach spożywczych opisano w publikacji GAWŁOSKIEJ, MASŁOWSKIEJ (1998).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W wyniku wykonanych badań doświadczalnych wykazano, że najwięcej selenu zawierają:

- 6 spośród 32 badanych próbek naturalnych wód mineralnych, zarówno gazowych, jak i niegazowanych, takich jak: Muszynianka ($2,25$ i $2,41 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), Nałęczowianka ($2,34$ i $2,47 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) oraz Oda ($3,11$ i $3,14 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$);
- 5 spośród 24 badanych barwionych napojów, takich jak: Mr. Jim's orange ($4,02 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), Coca-Cola ($3,31 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), Hellena ($3,35 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – winogrono, $3,25 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – gruszka oraz $2,26 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – tonik);
- 7 spośród 29 badanych naturalnych soków warzywno-owocowych, takich jak: Dr Witt ($3,51 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – marchwiowy, $3,50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – grejpfrutowy), Hortex ($3,09 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – marchwiowy, $3,51 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – wieloowocowy i $3,94 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – wieloowocowy z witaminami) oraz Kubuś ($3,26 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – marchwiowy i $3,02 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ – marchwiowo-brzoskwiенно-jabłkowy).

Na podstawie danych doświadczalnych wykazano, że najmniej selenu zawierały następujące próbki wód: woda mineralna Evita (niegazowana $0,64 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ i gazowana $0,48 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), napój Tęcza, oranżada ($2,56 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$), soki owocowe Dick Black ($2,46 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Stwierdzono bardzo niską zawartość selenu w sokach z Turcją, Finlandią, Hiszpanią, Australią i Włoch, co wiąże się z bardzo niską zawartością tego pierwiastka w napojach i produktach żywnościowych w niektórych krajach Europy, takich jak: Finlandia, Australia i Szwecja. Wykonane w niniejszej części pracy badania doświadczalne pozwalają wyciągnąć ogólny wniosek, że w badanych naturalnych wodach mineralnych, napojach barwionych i naturalnych sokach owocowych zawartość selenu była niska. Pomimo wielu zaleceń specjalistów (*Seminarium* 1998) na etykietach gotowych napojów wciąż brak jest deklarowanej przez producentów zawartości selenu. Jedyny wyjątek stanowi woda mineralna Muszynianka, w przypadku której producent, tj. Spółdzielnia Pracy Postęp w Krynicach, deklaruje zawartość $0,002 \text{ mg Se} \cdot \text{l}^{-1}$ ($2,00 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$). W badaniach doświadczalnych wykonanych w niniejszej pracy, z użyciem nowoczesnych aparatów, wykazano, że woda mineralna Muszynianka zawiera selen w ilości $2,25 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ (woda niegazowana) oraz $2,15 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ (woda gazowana). Porównując ww. wartości z podanymi przez producenta, stwierdza się, że są one wyższe o $0,25 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ (11,1%) w wodzie niegazowanej oraz o $0,15 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ (6,9%) w wodzie gazowanej.

W Polsce dotychczas nie prowadzono systematycznych badań nad zawartością selenu w napojach, w tym także w wodach mineralnych i sokach owocowych. W latach 60. SIKOROWSKA (1965) wykonała badania nad zawartością selenu w wodach wodociągowych Polski. Autorka w 64 badanych wodach nie wykryła obecności selenu, co mogło być związane ze stosowaniem ówczesnych mało czułych metod oraz mało doskonałej aparatury. Określona przez Sikorowską maksymalna zawartość selenu w wodach wodociągowych wynosiła $4 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$. W pozostałych badanych wodach zawartość selenu była niska i bardzo zróżnicowana. Porównując wyni-

ki badań doświadczalnych uzyskanych w ramach niniejszej pracy z publikowanymi wcześniej, np. przez Sikorowską, można zauważyć, że w ostatnich latach nastąpił wyraźny spadek zawartości selenu w wodach. W ramach obszernych badań doświadczalnych wykonanych w Zespole Chemii Bionieorganicznej i Analitycznej Instytutu Podstaw Chemii Żywności PŁ (MASŁOWSKA, DUDA 1985, MASŁOWSKA 1993) z wykorzystaniem różnych metod, w tym również metody polarograficznej, określono zawartość selenu w wodach wodociągowych ($2,4 \text{ ng Se} \cdot \text{cm}^{-3}$) i w napojach, np. oranżadzie ($2,5 \text{ ng Se} \cdot \text{cm}^{-3}$). Oznaczona w pracy zawartość selenu w oranżadzie wynosi natomiast $3,92 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$. W 1994 r. ARRUDA i in. (1994) oznaczyli zawartość selenu w sokach owocowych wyprodukowanych we Włoszech i uzyskali następujące wyniki: sok ananasowy $14,6 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$; naturalny sok pomarańczowy $30,6 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$; sok jabłkowy $57,0 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$; sok pomidorowy $157,9 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$ i sok brzoskwiniowo-jabłkowy $47,4 \mu\text{g Se} \cdot \text{l}^{-1}$. Porównując uzyskane wyniki otrzymane w niniejszej rozprawie z podanymi przez ARRUDĘ i in., stwierdza się, że są one ok. 10-krotnie niższe, co jest spowodowane niską zawartością selenu w glebach, wodach, a co się z tym wiąże – w produktach spożywczych wyprodukowanych w Polsce.

W badanych produktach nie stwierdzono zwiększonej ilości selenu. Doświadczalnie wykazano, że zawartość selenu w naturalnych wodach mineralnych jest niska – średnio tylko $2,57 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$, a w napojach barwionych jest nieco wyższa i wynosi średnio $3,17 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Najwyższa jest w sokach owocowych i wynosi $3,50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Oznaczona zawartość selenu w badanych próbkach napojów maleje w szeregu: soki owocowe > napoje barwione > naturalne wody mineralne.

Wykonane badania doświadczalne wykazały, że w wodach mineralnych dostępnych na rynku krajowym zawartość selenu jest bardzo niska ($0,74\text{--}3,92 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$). Niska zawartość selenu w napojach najczęściej wynika z tego, że wyroby te wyprodukowano z użyciem wody pochodzącej z terenów ubogich w selenie.

Porównując uzyskane wyniki dotyczące zawartości selenu w wodach pitnych z normami dotyczącymi tych wód, np. z normami WHO/FAO/IAEA ($0,010 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) i Rozporządzeniem Ministra Zdrowia i Opieki Społecznej ($10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) (PN.CO4 624/01-1976, Rozporządzenie MZiOS z dn. 3.05.1990 r., Rozporządzenie MZiOS z dn. 8.07.1997 r., Rozporządzenie MZiOS z dn. 27.12.2000 r., Rozporządzenie MZiOS z dn. 29.04.2004 r.), stwierdza się, że w badanych w tej pracy wodach nie zostały przekroczone dopuszczalne ilości tego pierwiastka i że są one niższe o ok. 26% od określonych dopuszczalnych norm. Niska zawartość selenu może powodować występowanie chorób związanych z niedoborem tego pierwiastka. Brak selenu lub jego niedostateczny poziom w organizmie człowieka prowadzi do zaburzeń procesu tworzenia paznokci, kardiomiopatii, zawału mięśnia sercowego, dystrofii i zwłóknienia trzustki oraz osłabienia odporności (UMIŃSKA 1990, Woźniak 1997, Badora 2000, Zagrodzki 2000). Przewlekłe narażenie na selen wywołuje z kolei niedokrwistość, zaburzenia żołądkowo-jelitowe (biegunka, nudności, wymioty), zanik narządów miąższowych, zeszytwnienie kończyn, artretyzm, wypadanie włosów, nerwowość, swędzenie skóry, metaliczny smak w ustach, ostrą

próchnicę zębów, ślinotok, ślepotę, osłabienie, zmęczenie, czosnkowy zapach potu i oddechu oraz inne (DANCH 1991, PYRZYŃSKA 2000, ZAGRODZKI 2000, ŁONIEWSKI 2001, MICKE 2005).

Oceniając efektywność i parametry wykorzystanych w badaniach doświadczalnych metod fizykochemicznych, takich jak: spektrofotometria (UV/VIS), spektrofluorymetria (SF) i metoda absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS), należy je uznać za odpowiednio dobrane i dające wiarygodne wyniki. Metoda AAS pozwoliła określić zawartość selenu w napojach barwionych ($3,49 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) i w wodach mineralnych (niegazowanych $2,00 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ i gazowanych $2,45 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$). Badając wody mineralne, najwyższą zawartość selenu oznaczono w wodzie mineralnej Muszynianka. Określono ją trzema niezależnymi metodami: metodą UV/VIS (średnio $2,40 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), metodą SF (średnio $2,30 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) i metodą AAS (średnio $2,10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).

Na podstawie wyników uzyskanych w niniejszej pracy oraz danych dotyczących zawartości selenu w krajach zasobnych i ubogich w selen można przyjąć, że Polska należy do krajów o średnim poziomie selenu.

WNIOSKI

Na podstawie danych doświadczalnych wykazano, że zawartość selenu w badanych próbkach maleje w szeregu:

soki ($3,50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) > napoje barwione ($3,17 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) > wody mineralne ($2,57 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$), czyli najmniej selenu do diety wnoszą wody mineralne.

Wykazano, że badane napoje wyraźnie różnią się zawartością selenu, która zmienia się od $3,50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ do $2,57 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Stwierdzono, że zawartość selenu w badanych próbkach jest bardzo niska. Jedynie w kilku badanych próbkach napojów zawartość selenu jest wyższa. Należą do nich :

- wody naturalne: Muszynianka, Nałęczowianka, Oda;
- napoje barwione: Mr. Jim's orange, Coca-Cola, Hellena;
- soki: Dr Witt, Hortex, Kubuś.

Stwierdzono, że w żadnej z badanych próbek nie zostały przekroczone dopuszczone ilości tego pierwiastka, określone przez Światową Organizację Zdrowia (WHO/FAO/IAEA) na poziomie $0,010 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ($10 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) w wodach pitnych.

PIŚMIENICTWO

ARRUDA MARCO A.Z., GALLEGO M., VALCARCEL M. 1994. *Determination of selenium in fruit juices by flow injection electrothermal atomization atomic absorption spectrometry*. J. Anal. Atom. Spectrom., 9: 657-662.

BADORA A. 2000. *Selen pierwiastek znany i nieznany*. J. Elementol., 5(3) : 214-221.

- BRYŁKA J., JĘDRZEJCZAK R., WERYŃSKA M. 1998. Badanie zawartości selenu w dietach studentów. *Żywność, Żywienie a Zdrowie*, 1 : 66-72.
- DANCH A. 1991. *Selen – trucizna czy mikroelement?* Problemy , 9 : 20-21.
- GAWŁOSKA A., MASŁOWSKA J. 1999. *Występowanie, rola biologiczna oraz charakterystyka metod oznaczania selenu w środkach spożywczych.* Zesz. Nauk. PŁ Chemia Spoż. i Biotech., 802 (60): 31-51.
- ŁONIEWSKI I. 2001. *Rola selenu w reumatoidalnym zapaleniu stawów.* Terapia, 6 : 108.
- MASŁOWSKA J., GAWŁOSKA A. 1999. *Ocena zawartości selenu w naturalnych wodach mineralnych dostępnych na rynku w Polsce.* *Żywność. Nauka. Technologia. Jakość.*, 3(20): 109-120.
- MASŁOWSKA J., DUDA J. 1985. *Polarograficzna metoda oznaczania śladowych ilości selenu w wodach pitnych i napojach.* Bromat. Chem. Toksykol., 1(18) : 11-16.
- MASŁOWSKA J. 1993. *Woda mineralna w Piaskach z ujęć odwodnień KWB „Bełchatów”.* Węgiel Brunatny, 67: 9-11.
- MICKE O., BUNTRE J., BRUNS F., SCHULLER P., GLATZE M., SCHONEKAES K.G., KISTERS K., MUCHE R. 2005. *Selen w onkologii – pozycja obecna i perspektywa.* J. Elementol., 10(1) : 201-210.
- PN-CO4 624/01 – 1976.
- PYRZYŃSKA K. 2000. *Związki selenu w środowisku naturalnym.* Wiad. Chem., 54(1/2) : 139-150.
- Rozporządzenie MZiOS z dn. 3.05.1990 r. w sprawie warunków jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze.*
- Rozporządzenie MZiOS z dn. 8.07.1997 r. w sprawie warunków sanitarnych przy produkcji i w obrocie naturalnych wód mineralnych, mineralnych wód mieszanych, naturalnych wód źródłowych oraz wód stołowych.*
- Rozporządzenie MZiOS z dn. 27.12. 2000 r. w sprawie wykazu dopuszczalnych ilości substancji dodatkowych i innych substancji obcych dodawanych do środków spożywczych lub używek, a także zanieczyszczeń, które mogą znajdować się w środkach spożywczych lub użytkach.*
- Rozporządzenie MZiOS z dn. 29.04. 2004 r. w sprawie naturalnych wód mineralnych, naturalnych wód źródlanych i wód stołowych.*
- SIKOROWSKA C. 1965. *Selen w wodach wodociągowych w Polsce.* Roczniki PZH, 1:11.
- UMIŃSKA R. 1990. *Selen w środowisku człowieka.* Roczniki PZH, 1(2) : 25-34.
- WESOŁOWSKI M. , ULEWICZ B. 2000. *Selen – pierwiastek śladowy , niezbędny dla człowieka, występowanie, znaczenie biologiczne i toksyczność.* Farm. Pol., 56(21) : 1004-1019.
- Wody mineralne, źródlane i zmineralizowane.* Seminarium, Kraków, 10-11.11.1998.
- WOŹNIAK J. 1997. *Selen – pierwiastek życia.* Wiad. Ziel., 10 : 14-16.
- ZAGRODZKI P. 2000. *Selen w żywieniu człowieka.* Bromat. Chem. Toksykol., 3: 209-214.
- ZAGRODZKI P. 2000. *Selen w żywieniu człowieka. Cz. II. Suplementacja selenem – implikacje biochemiczne.* Bromat. Chem. Toksykol., 4 : 295-298.

Agnieszka Gawłoska-Kamocka

SELEN W ARTYKUŁACH SPOŻYWCZYCH **Część 1. Napoje**

Slowa kluczowe: selen, metody spektralne, naturalne wody mineralne, napoje barwione, soki owo- cowe.

Abstrakt

W krajowych naturalnych wodach mineralnych, napojach barwionych i sokach owocowych oznaczono śladowe zawartości selenu, wykorzystując 3 niezależne metody spektralne: 1) metodę absorpcyjną spektrometrii atomowej (AAS), 2) metodę spektrofotometrii absorpcyjnej (UV-VIS), 3) metodę spektrofluorymetryczną (SF). W żadnej z badanych próbek napojów nie wykazano zwiększonej ilości selenu. Zawartość selenu w badanych próbkach maleje w następującym szeregu: soki owocowe > napoje barwione > naturalne wody mineralne. Zawartość selenu w badanych różnych próbkach wód nie przekracza wartości $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, rekomendowanej przez Światową Organizację Zdrowia.

SELENIUM IN FOOD PRODUCTS. PART I. BEVERAGES

Key words: selenium, spectral methods, natural mineral waters, coloured beverages, juices.

Abstract

The aim of this study was evaluation of the content of selenium in natural mineral waters, juices and coloured beverages. In this work, the author determined trace quantities of selenium in food by three independent methods: 1) atomic absorption spectrometry (AAS), 2) spectrophotometry (UV-VIS), 3) spectrofluorometry (SF). None of the analysed samples contained elevated levels of selenium. The content of selenium in the examined samples decreases in the following order: juices > coloured beverages > natural mineral waters. The level of selenium did not exceed the WHO recommended amount of $10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ in any of the analysed samples of water.

Agnieszka Gawłoska-Kamocka

SELEN W ARTYKUŁACH SPOŻYWCZYCH Część 2. Produkty cukiernicze i zbożowe

Wyższa Szkoła Zawodowa w Łodzi

WSTĘP

Jednym z mikroelementów, który w ostatnich latach wzbułdu ogromne zainteresowanie ze względu na swoje właściwości, jest selen. Jeszcze na początku XX wieku uważano ten pierwiastek za najbardziej toksyczny, powodujący wiele objawów chorobotwórczych u ludzi i zwierząt gospodarczych (DANCH 1991). Dopiero badania zapoczątkowane w latach 50. naszego stulecia zwróciły uwagę na korzystne działanie tego pierwiastka na organizmy żywe. Selen i jego związki w organizmach żywych tworzą nierozpuszczalne kompleksy z metalami ciężkimi, powodując w ten sposób wyeliminowanie tych metali z komórek organizmu (BIK 2001, GABRYSZAK i in. 2004). Niekwestionowaną rolę odgrywa selen w stymulowaniu układu immunologicznego oraz działaniu przeciwnowotworowym (WOŹNIAK 1997, PYRZYŃSKA 2000, BADORA 2000, ŁONIEWSKI 2001, MICKE i in. 2005).

Optymalna dawka dziennego spożycia zalecana przez międzynarodowe instytucje żywieniowe (WHO, FDA) wynosi od 30 µg do 70 µg (ZAGRODZKI 2000). Instytuty medyczne określiły dawkę selenu na nieco wyższym poziomie – od 50 µg do 200 µg dziennie (WOJTASIK i in. 2001, RATKOWSKA i in. 2004).

Celem pracy było zbadanie śladowych ilości selenu w próbkach krajowych produktów zbożowych i wyrobów cukierniczych niezależnymi metodami spektralnymi z wykorzystaniem 3,3'-diaminobenzydyny (DAB).

dr inż. Agnieszka Gawłoska-Kamocka, Wyższa Szkoła Zawodowa Łódzkiej Korporacji Oświatowej, 90-251 Łódź, ul. Jaracza 70; dr inż. Agnieszka Gawłoska-Kamocka, University of Łódź, 90-251 Łódź, ul. Jaracza 70

MATERIAŁ I METODY

Wybór i charakterystyka badanych próbek

Badaniami doświadczalnymi objęto próbki wyrobów cukierniczych oraz próbki produktów zbożowych i wyrobów piekarniczych. Wszystkie badane próbki zakupiono w punktach handlu detalicznego na terenie kraju, a w szczególności na terenie miasta i regionu Łodzi.

Spośród wyrobów cukierniczych badano: czekoladki nadziewane, cukierki z polewą czekoladową, masy czekoladopodobne, owoce suszone w czekoladzie, karmelki, ciastka kruche, wafelki, sezamki, paluszki, delikie, batony, kuwerturę i czekoladę. Wszystkie wyroby cukiernicze pochodziły ze Spółdzielni Inwalidów „Rusałka” w Łodzi lub ze Spółdzielni Inwalidów „Jedność” w Grójcu.

Obiektem badań były również następujące grupy produktów: kasze, mąki i ryż, a także próbki pieczywa pobrane z ozorkowskiej piekarni „Piotruś” – W.P.E. Grzykowie.

Badania fizykochemiczne

W celu oznaczenia śladowych ilości selenu badane próbki mineralizowano metodą „na mokro”, stosując mineralizator mikrofalowy Maxidigest MX 350, Pro-labo (Francja), emitujący promieniowanie mikrofalowe o częstotliwości 2,4 GHz i mocy maksymalnej 300 W. We wszystkich uzyskanych mineralizatach selen oznaczano trzema niezależnymi metodami spektralnymi, takimi jak:

- absorpcyjna spektrometria atomowa (AAS) z zastosowaniem spektrofotometru firmy australijskiej GBC Avanta Ver 1.3.1;
- elektronowa spektrofotometria absorpcyjna (UV/VIS) z użyciem spektrofotometru UV/VIS HP – 8453 firmy Hewlett Packard (Niemcy);
- spektrofluorometria (SF) za pomocą Fluorescence Spectrophoto, typu F-2000, produkcji Hitachi (Japonia).

Odczytów absorbancji (A) badanych roztworów dokonywano przy długości fali świetlnej $\lambda=196$ nm (AAS) lub $\lambda=420$ nm (UV/VIS), lub $\lambda=327/371$ nm (SF). Jako odczynnika reagującego użyto 3,3'-diaminobenzydyny (DAB). Do ekstrakcji utworzonego barwnego (żółtego) piazoselenolu wykorzystano, z pomyślnym rezultatem,toluen. Zasadę oznaczania selenu przedstawiono w publikacji MASŁOWSKIEJ i GAWŁOSKIEJ (1999). Charakterystykę metod oznaczania selenu w środkach spożywczych opisano w publikacji GAWŁOSKIEJ, MASŁOWSKIEJ (1998).

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Na podstawie badań doświadczalnych 60 różnych próbek surowców i produktów spożywczych wykazano, że najczęściej selenu zawierają:

- 6 spośród 22 badanych wyrobów cukierniczych, takich jak: karmelki twarde (4,50 ppb – cytrynowe, 4,59 ppb – z owocem kiwi, 4,86 ppb – owocowe i 6,00 ppb – z czarną porzeczką), cukierki Promyczki (5,55 ppb) oraz cukierki Krówka (3,95 ppb) ;
- 4 spośród 25 badanych produktów zbożowych, takich jak: kasza gryczana, prażona ($0,446 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), kasza manna Szymanowska ($0,465 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), mąka żytnia, typ 720 ($0,642 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) oraz ryż paraboliczny ($0,217 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$);
- 3 rodzaje pieczywa, takie jak: chleb toskański* ($0,846 \text{ mg/kg}$), chleb wieloziarnisty ($0,680 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i chleb słonecznikowy ($0,574 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ g).

Opierając się na danych doświadczalnych wykazano, że najmniej selenu zawierały: śliwki w czekoladzie (3,33 ppb), ryż biały ($0,102 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), mąka ziemniaczana ($0,364 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), bułki z kruszonką ($0,168 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i pszenne rogale maslane ($0,325 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Porównując otrzymane w niniejszej pracy wyniki oznaczania selenu w ryżu i pieczywie z podanymi przez innych autorów, należy stwierdzić, że są one wyższe. Podano, że zawartość selenu w ryżu brązowym wynosi $25\text{-}170 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, w ryżu białym $30\text{-}33 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$, w chlebie $27\text{-}28 \mu\text{g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$. Oznaczona w niniejszej pracy zawartość selenu w ryżu białym wynosi $0,102 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, a w pieczywie $0,385 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

W badanych produktach nie stwierdzono zwiększych ilości selenu.

Spośród 25 badanych próbek produktów zbożowych najmniejszą zawartość selenu (od $0,100$ do $0,200 \text{ mg Se} \cdot \text{kg}^{-1}$ produktu) stwierdzono w 10,0% próbek kasz, 80,0% próbek ryżu oraz 17% próbek pieczywa.

Pozostałe wyniki były następujące:

- zawartość $0,200\text{ - }0,300 \text{ mg Se} \cdot \text{kg}^{-1}$ produktu – 70,0% próbek kasz; 20,0% próbek ryżu i 25,0% próbek pieczywa;
- zawartość $0,300\text{ - }0,500 \text{ mg Se} \cdot \text{kg}^{-1}$ produktu – 20,0% próbek kasz, 20,0% próbek mąki i 33% próbek pieczywa;
- zawartość $0,500\text{ - }0,855 \text{ mg Se} \cdot \text{kg}^{-1}$ produktu – tylko 80,0% badanych próbek mąki oraz tylko 25,0% próbek badanego pieczywa.

Na podstawie uzyskanych wyników można zaproponować następujący szereg produktów zbożowych, w których zawartość selenu maleje w kolejności: mąka ($0,543 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > pieczywo ($0,385 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > kasza ($0,278 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ g) > ryż ($0,139 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Z powyższych danych wynika, że najwięcej selenu do diety wnosi mąka, natomiast najmniej ryż. Porównując uzyskane dane z wynikami innych autorów (MARZEC, BULIŃSKI 1983, 1986, VORO i in. 1980, ZAWADZKA 1983, EUROLA i in. 1990, BRYŁKA i in. 1998, WOJTASIK i in. 2001), stwierdza się, że zawartość selenu jest niższa o ok. 60% w badanych w tej pracy próbkach kasz. Porównując wyniki

* chleb toskański jest to chleb wyprodukowany wg receptury włoskiej, tj. mąki żytniej i mąki pszennej z dodatkiem ziaren dyni i słodu ciemnego.

z niniejszej pracy z wynikami WESOŁOWSKIEGO i ULEWICZ (2000), stwierdza się, że w badanym ryżu są one niższe o 41%, a w badanym pieczywie wyższe o 72%.

W Polsce oraz w innych krajach Europy zawartość selenu w produktach zbożowych nie jest w ogóle normowana, w związku z tym nie można oznaczonych ilości porównać z wymaganiami norm.

W ramach niniejszej pracy wykazano, że ok. 50% badanych próbek wyrobów cukierniczych zawiera tylko bardzo małe ilości selenu (ok. 4,00 ppb), co nie stanowi zagrożenia dla ludzi. Uzyskanych w tej pracy wyników również nie można porównać z normami dotyczącymi dopuszczalnej zawartości selenu w wyrobach cukierniczych, bowiem zarówno w Polsce, jak i w innych krajach takich norm dotychczas nie ustalono. Niniejsza praca może stać się podstawą do ich opracowania.

Uzyskane w ramach tej pracy dane doświadczalne pozwalają zaproponować następujący szereg produktów cukierniczych, w których maleje zawartość selenu: karmelki twarde (4,71 ppb) > cukierki czekoladowe (4,59 ppb) > pastylki owocowo-miętowe (4,44 ppb) > wafle w czekoladzie mlecznej (4,35 ppb) > kuwertura (4,25 ppb) > czekolada (4,22 ppb) > ciastka kruche (4,02 ppb) > czekoladki nadziewane, kawowe (3,90 ppb) > baton „Mars” (3,83 ppb) > śliwki w czekoladzie (3,33 ppb). Wyników dotyczących wyrobów cukierniczych nie można także porównać z innymi danymi literaturowymi, gdyż do tej pory brak jest opublikowanych prac dotyczących tego zagadnienia.

Na podstawie wykonanych badań doświadczalnych i uzyskanych wyników wykazano wyższy poziom selenu we wszystkich badanych surowcach i produktach spożywczych dostępnych w Polsce, w porównaniu z opublikowanymi zawartościami selenu w produktach żywnościowych w innych krajach, np. w Finlandii, Estonii, Rosji, Turcji, Nowej Zelandii. W Nowej Zelandii zawartość selenu w produktach zbożowych wynosi średnio $0,035 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; w Finlandii zawartość selenu jest bardzo niska i wynosi średnio $0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (WESOŁOWSKI, ULEWICZ 2000). Porównując oznaczoną w niniejszej pracy zawartość selenu w polskich produktach z zawartością selenu w produktach pochodzących z krajów zasobnych w selen, np. z Wielkiej Brytanii, należy te pierwsze uznać za niskie. W Wielkiej Brytanii zawartość selenu w zbożach i produktach zbożowych wynosi średnio $0,11 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (WESOŁOWSKI, ULEWICZ 2000). Na podstawie uzyskanych wyników oraz danych dotyczących poziomu selenu w krajach zasobnych i ubogich w selen można przyjąć, że Polska należy do krajów o średnim poziomie selenu.

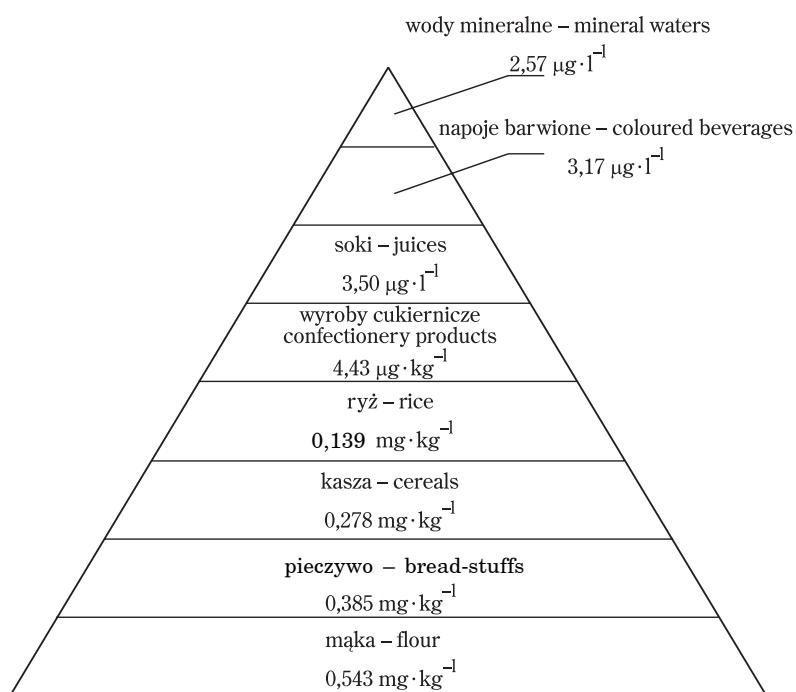
Porównując otrzymane w niniejszej pracy wyniki zawartości selenu z danymi innych autorów (VORO i in. 1980, MARZEC, BULIŃSKI 1983, 1986, ZAWADZKA 1983, BRYŁKA i in. 1998, EUROLA i in. 1990, MARZEC 1996, 2000, WESOŁOWSKI, ULEWICZ 2000), należy stwierdzić, że są one albo zbliżone, albo niższe o ok. 16%, np. w kaszach.

Podsumowując wszystkie wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy, należy podkreślić raz jeszcze, że poziom selenu w wielu surowcach i produktach spożywczych w Polsce jest bardzo niski i wynosi średnio:

- w wyrobach cukierniczych – $0,004 \pm 0,001 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- w produktach zbożowych – $0,278 \pm 0,100 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Oznaczona zawartość selenu w żywności nie pokrywa pełnego zapotrzebowania na ten pierwiastek. Dzienne spożycie selenu zostało określone przez WHO/FAO/IAEA na 50–200 µg dla dorosłego człowieka. Wykazane niedobory tego mikroelementu w diecie powinny być uzupełniane przez:

- 1) zwiększenie spożycia produktów bogatych w selen, przede wszystkim ryb i produktów rybnych oraz podrobów;
- 2) zwiększenie spożycia produktów zbożowych, takich jak: kasza gryczana prażona, kasza manna Szymanowska, mąka żytnia typ 720 oraz ryż paraboliczny, wód mineralnych, jak Muszynianka i Nałęczowianka, soków warzywno-owocowych, jak Hortex i Kubuś.
- 3) dodatek odpowiednich suplementów zawierających selen w ilości 20–1500 ppm. Należą do nich: drożdże selenowe, preparaty zawierające selen, preparaty wielowitaminowe i witaminowo-mineralne, tabletki, zastrzyki, itp.



Rys. 1. Piramida badanych surowców i produktów spożywczych zawierających zmienną zawartość selenu jako cennego mikroelementu

Fig. 1. The pyramid of the materials and food products analysed, including the variable of the content of selenium as a valuable microelement

Suplementacja selenem żywności powinna być prowadzona w sposób ostrożny i kontrolowany, aby nie wywołać skutku przeciwnego niż zamierzony, gdyż selen jest jednym z najbardziej toksycznych pierwiastków już w stosunkowo niewielkich ilościach i jednocześnie niezbędnym mikroelementem o ważnej roli biologicznej. Zakres między niezbędną ilością selenu a ilością toksyczną jest bardzo wąski. Po-daż selenu nie powinna przekraczać 200 µg, natomiast toksyczna dawka selenu dla człowieka wynosi ok. 600–700 µg (CZECZOT 2001).

Wyniki uzyskane w ramach niniejszej pracy powiększają bazę danych dotyczących zawartości selenu w produktach spożywczych, a także umożliwiają określenie udziału poszczególnych grup produktów w pełnej strukturze spożycia tego mikroelementu. Na podstawie wyników doświadczalnych (rys. 1). zaproponowano oryginalną piramidę produktów spożywczych zawierających zmienną zawartość selenu jako cennego mikroelementu. Z rysunku wynika, że należy spożywać w większych ilościach szczególnie produkty leżące na dole piramidy, tj.: mąkę, pieczywo, kasze i ryż. Napoje, zwłaszcza wody mineralne, stanowią niezbyt bogate źródło selenu.

WNIOSKI

1. Wykazano, że zawartość selenu w badanych próbkach żywności maleje w szeregu: mąka ($0,543 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > pieczywo ($0,385 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > kasza ($0,278 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > ryż ($0,139 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) > wyroby cukiernicze ($4,43 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Uzyskane wyniki pozwalają przyjąć, że najczęściej selenu do diety wnoszą produkty zbożowe, a najmniej wyroby cukiernicze. Dane doświadczalne uzyskane w ramach niniejszej pracy powiększają bazę danych dotyczących zawartości selenu w różnych typach surowców i gotowych wyrobach spożywczych. Mogą być również podstawą do opracowania odpowiednich aktów prawnych określających niezbędną i dopuszczalną zawartość selenu w badanych produktach.

2. Stwierdzono, że badane produkty spożywcze wyraźnie różnią się zawartością selenu, która zmienia się od $0,543 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ do $4,43 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

3. Wykazano, że zawartość selenu w badanych próbkach (60) surowców i produktów spożywczych jest bardzo niska, jedynie kilka z nich zawiera większą ilość tego pierwiastka. Były to:

- wyroby cukiernicze: karmelki twarde, cukierki Promyczki i cukierki Krówka;
- produkty zbożowe: kasza gryczana prażona, kasza manna Szymanowska, mąka żytnia, typ 720, ryż paraboliczny;
- pieczywo: chleb wieloziarnisty i chleb słonecznikowy.

Stwierdzono, że w żadnej z badanych próbek nie zostały przekroczone dozwolone ilości tego pierwiastka, określone przez Światową Organizację Zdrowia (WHO/FAO/IAEA) na poziomie $0,010 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) w wodach pitnych.

4. Uzyskany w niniejszej pracy materiał dowodowy świadczący o stosunkowo niskiej zawartości selenu w badanym materiale upoważnia do rozważań nad wprowadzeniem okresowej suplementacji selenem wybranych rodzajów produktów spożywczych. Realizacja tego wniosku wymaga jednak dodatkowych badań. Na podstawie oceny zawartości selenu w badanych surowcach i produktach spożywczych można wysnuć wniosek dotyczący suplementowania produktów spożywczych dawką selenianu (IV) sodu, tj. Na_2SeO_3 , w ilości od 50 do 100 $\mu\text{g Se} \cdot \text{doba}^{-1}$. Wiadomo, że wzrost stężenia selenu w surowicy krwi następuje powoli i równomiernie. W przypadku zbyt wysokich dawek i długiego okresu przyjmowania mogłyby szybko nastąpić zatrucie organizmu selenem, czyli skutek odwrotny niż zamierzony.

5. Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz danych opublikowanych przez innych autorów proponuje się maksymalne spożycie selenu przez osobę dorosłą na poziomie od 150 do 250 μg na dzień, co odpowiada $3 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ masy ciała.

PIŚMIENNICTWO

- BADORA A. 2000. *Selen pierwiastek znany i nieznany*. J. Elementol., 5(3): 214-221.
- BIK D. 2001. *Interakcje pomiędzy selenem, jodem i magnezem z hormonu tarczycy u owiec*. J. Elementol., 6(4): 475-482.
- BRYŁKA J., JĘDRZEJCZAK R., WERYŃSKA M. 1998. *Badanie zawartości selenu w dietach studentów*. Żywłość, Żywienie, Zdrowie, 1: 66-72.
- CZECZOT H. 2001. *Antyoksydacyjne działanie selenu*. Farm. Pol., 57(15): 706-709.
- DANCH A. 1991. *Selen – trucizna czy mikroelement?* Problemy, 9 : 20-21.
- EUROLA M., EKHOLM P., YLINEN M., KOIVESTOINEN P., VORO P. 1990. *Effects of selenium fertilization on the selenium content of cereal grains, flour and bread produced in Finland*. Cereal – Chemistry, 67(4): 334-337.
- GABRYSZAK M., CZAUDERNA M., GRALAK M. 2004. *Wpływ iniekcji selenu, cynku i witaminy E na zawartość składników mineralnych w mleku owiec*. J. Elementol., 9(3): 293 – 298.
- GAWŁOSKA A., MAŚŁOWSKA J. 1999. *Występowanie, rola biologiczna oraz charakterystyka metod oznaczania selenu w środkach spożywczych*. Zesz. Nauk. PŁ Chemia Spoż. i Biotech., 802: (60): 31-51.
- IPCS 1987. *International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 58 Selenium*. World Health Organization, Geneva.
- ŁONIEWSKI I. 2001. *Rola selenu w reumatoidalnym zapaleniu stawów*. Terapia, 6 : 108
- MAŚŁOWSKA J., GAWŁOSKA A. 1999. *Ocena zawartości selenu w naturalnych wodach mineralnych dostępnych na rynku w Polsce*. Żywłość. Nauka. Technologia. Jakość., 3(20): 109-120.
- MARZEC Z., BULIŃSKI R. 1983. *Badanie zawartości pierwiastków śladowych w produktach spożywczych krajowego pochodzenia. Cz. IV. Zawartość chromu, niklu i selenu w mąkach i pieczywie*. Bromat. Chem. Toksykol., 16(3/4): 229-233.
- MARZEC Z., BULIŃSKI R. 1986. *Badanie zawartości pierwiastków śladowych w produktach spożywczych krajowego pochodzenia. Cz. VI. Zawartość chromu, niklu i selenu w kaszach, płatkach zbożowych i makaronach*. Bromat. Chem. Toksykol., 19(1): 17-20.
- MARZEC Z. 1996. *Oznaczanie selenu w żywności*. Biul. Inst. Leków, 40(4): 345-346.
- MARZEC Z. 2002. *Produkty zbożowe jako źródło selenu w krajowych racjach pokarmowych*. Roczn. PZH, 53(4): 377 – 383.

- MICKE O., BUNTRE J., BRUNS F., SCHULLER P., GLATZE M., SCHONEKAES K.G., KISTERS K., MUCHE R. 2005. *Selen w onkologii – pozycja obecna i perspektywa.* J. Elementol., 10(1): 201-210.
- PYRZYŃSKA K. 2000. *Związki selenu w środowisku naturalnym.* Wiad. Chem., 54(1/2): 139-150.
- RATKOWSKA B., WOJTASIK A., MARZEC Z., IZDEBSKA A., IWANOW K., KUMACHOWICZ H. 2004. *Ocena zawartości selenu w dietach z zastosowaniem dwóch metod analitycznych – badania porównawcze.* Pol. J. Food Nutr. Sci., 14 (4): 415 – 419.
- WESOŁOWSKI M., ULEWICZ B. 2000. *Selen – pierwiastek śladowy niezbędny dla człowieka, występowanie, znaczenie biologiczne i toksyczność.* Farm. Pol., 56(21): 1004-1019.
- WOJTASIK A., RATKOWSKA B., MARZEC Z., IZDEBSKA A., IWANOW K., KUMACHOWICZ H. 2001. *Ocena spożycia selenu w świetle aktualnych danych o zawartości tego składnika w produktach żywnościowych.* Żyw. Człow., 28 (supl): 438 – 447.
- WOŹNIAK J. 1997. *Selen – pierwiastek życia.* Wiad. Ziel., 10 : 14-16.
- ZAGRODZKI P. 2000. *Selen w żywieniu człowieka.* Bromat. Chem. Toksykol., 3: 209-214.
- ZAGRODZKI P. 2000. *Selen w żywieniu człowieka. Cz. II. Suplementacja selenem – implikacje biochemiczne.* Bromat. Chem. Toksykol., 4: 295-298.
- ZAWADZKA T. 1983. *Oznaczanie zawartości selenu w produktach zbożowych.* Roczn. PZH, 34(3): 271 – 275.
- VORO P., NUURTAMO M., SAARI P., KOIVISTOINEN P. 1980. *Selenium content of cereal grains, flour and bread produced in Finland.* Acta Agr. Scand. Suppl., 22: 37.

Agnieszka Gawłoska-Kamocka

SELEN W ARTYKUŁACH SPOŻYWCZYCH Cześć 2. Produkty cukiernicze i zbożowe

Słowa kluczowe: selen, metody spektralne, wyroby cukiernicze, produkty zbożowe, pieczywo.

Abstrakt

W krajowych wyrobach cukierniczych oraz produktach zbożowych i pieczywie oznaczono śladowe zawartości selenu, wykorzystując 3 niezależne metody spektralne: 1) absorpcyjną spektrometrię atomową (AAS), 2) spektrofotometrię absorpcyjną (UV-VIS), 3) spektrofluorymetrię (SF). W żadnej z badanych próbek napojów nie wykazano zwiększonej ilości selenu. Zawartość selenu w badanych próbkach malała w następującym szeregu: mąka > pieczywo > kasza > ryż > wyroby cukiernicze. Wykazano dużo wyższe zawartości selenu we wszystkich badanych próbkach pochodzącego krajowego w stosunku do zawartości selenu oznaczonych przez innych autorów w produktach żywnościowych z krajów ubogich w selen, takich jak: Finlandia, Estonia, Łotwa, Litwa i Nowa Zelandia.

SELENIUM IN FOOD PRODUCTS
Part 2. Confectionery products and cereal products

Key words: selenium, spectral methods, confectionery products, cereal products, bread.

Abstract

Trace amounts of selenium were determined in confectionery products, cereal products and bread from Poland. Determinations were performed by three independent methods: 1) atomic absorption spectrometry (AAS), 2) spectrophotometry (UV – VIS), 3) spectrofluorometry (SF). Excessive levels of selenium were found in none of the products. Selenium content in the analysed samples was in the range of $4.43 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ – $0.543 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The content of selenium in the examined samples decreases in the following order: flour > bread > cereals > rice > confectionery products. Much higher amounts of selenium were determined in all the samples of those products originating from Poland than cited by other authors, who have determined Se content in products made in countries poor in selenium, such as Finland, Estonia, Latvia, Lithuania and New Zealand.

**Małgorzata Herman¹, Marcin Wieczorek¹,
Monika Matuszek², Joanna Tokarczyk¹, Maciej Stafiński¹,
Paweł Kościelniak¹**

DETERMINATION OF CHLORITE IN DRINKING WATER AND RELATED ASPECTS OF ENVIRONMENT PROTECTION

**¹Jagiellonian University, Department of Chemistry, R. Ingardena 3,
30-060 Kraków**

**²Municipal Water&Sewage Company, Kraków, Lindego 9,
31-148 Kraków**

INTRODUCTION

Before the advent of the 20th century contaminated water was the main reason for dissemination of cholera, typhoid fever and other lethal deceases. The use of treated water has reduced the death rate among those human populations who receive such water. At present, the main sources of water contamination are chemicals, industrial waste, airborne dust and gases as well as municipal waste rather than bacteria and viruses. Monitoring water quality is much easier in the countryside than in towns, where people have no choice but must use tap drinking water and believe that its quality is permanently controlled by municipal services responsible for water quality.

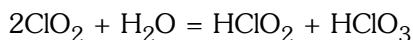
Those in charge of water treatment plants are responsible for water disinfection and for maintaining microbiological purity of water. Disinfection is to destroy or postpone multiplication of pathogenic organisms (NAWROCKI, BŁOZORA 2000).

dr Małgorzata Herman, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemiczny, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków, herman@chemia.uj.edu.pl

Despite constant improvements in water treatment technology, drinking water may contain harmful products created during water treatment processes.

There are several chemicals used in water treatment processes, including chlorine, ozone, chlorine dioxide, chloramines and iodine. Nowadays, the use of chlorine compounds is not recommended as they react with organic compounds creating harmful chemical products and adversely affecting organoleptic properties of water. Ozone reacts more rapidly with waterborne impurities but quickly disintegrates in water and thus it cannot maintain good water quality for a long time. Chlorine dioxide appears to be the best disinfecting agent because it is more stable than ozone and less harmful than chlorine. Advantages of chlorine dioxide are as follows: high effectiveness and good oxidizing properties, good antiviral and antibacterial properties, good phenol oxidizing capability (contrary to chlorine which produces chlorophenoles and unpleasant odour), consequently, it brings about considerable improvement of water quality in terms of its organoleptic properties (KOWAL, ŚWIDERSKA-BRÓZ 1996, KOWAL 1997, WATANABE et al. 1997, NAWROCKI, BŁOŻORA 2000, KATZ, NARKIS 2001).

Among the byproducts of a disinfection process with chlorine, dioxide chlorite ions are especially harmful for health. They appear in the following reaction:



It is believed that concentration of chlorite ions corresponds to 80% of chlorine dioxide maximum (MOSSAKOWSKA 1999). It has been proved that these ions can be blamed for hemolytic anemia, which is caused by oxidation of cell membranes of erythrocytes (MAĆKIEWICZ et al. 2003). Moreover, it has been confirmed that chlorite ions present in drinking water in concentrations higher than $1.2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ are believed to be harmful; when exceeding $1000\text{--}1500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ they produce acute effects (KOWAL 1997, KATZ, NARKIS 2001).

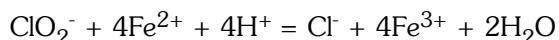
In the light of the above considerations, reliable control of chlorite ions concentration in drinking water is an important problem. According to the national regulations (Ministry of Health and Social Care 2002), the allowable concentration of chlorite ions is $0.200 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ and the method of ion chromatography is the only recommended analytical method for determination of these ions (Polish Norms 2002). Unfortunately, ion chromatography is relatively expensive in respect of both instrumental and exploitation costs, hence it is not available at every analytical laboratory. This has encouraged us to try and develop at our laboratory an alternative method for routine determination of chlorite ions in water.

MATERIAL AND METHODS

Standard solutions and synthetic water samples were prepared by dilution of stock solution containing ClO_2^- at a concentration $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ with the use

of water from reverse osmosis. Samples of drinking water were taken from water-supply systems delivering water for citizens of Krakow from the Rudawa, Dłubnia and Raba rivers. Water was allowed to flow freely for 15 minutes before a sample was collected into a polyethylene or glass 1 liter bottle. All samples were filtered using the membrane filter with 0.450 µm pore decimeter. The pH value was maintained at 10 using 1 cm³ of NaOH per 100 cm³ of the sample volume. The concentration of NaOH solution was equal to 0.1 mol·dm⁻³. Just before each measurement a sample was de-oxidized for 15 using nitrogen and finally the pH was adjusted to 5.5 using 1% (v/v) HCl.

Samples were analysed by indirect method using dedicated flow system and a spectrophotometer UV/VIS SPEKOL 11 (C. Zeiss, Germany). The flow system, schematically presented in Figure 1, was used for mixing the chlorite solution (sample or standard solution) with $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4][\text{FeSO}_4][\text{H}_2\text{O}]_6$ solution containing 8 mg·dm⁻³ Fe²⁺ (pH = 5) in order to initiate the following reaction:



The solution thus obtained was mixed with 0.25% (v/v) solution of 1,10-phenanthroline in order to obtain a coloured ferrous complex (II), which was next stabilized in a stream of 5% (v/v) sodium citrate. Measurements were taken at the wavelength $\lambda=512$ nm. Standard solutions with ClO₂⁻ of concentration from 0.01 to 1.00 mg·dm⁻³ were used for calibration.

Results of the determination of chlorite ions obtained by our method were compared with the results obtained by the ion exchange chromatography method in the environmental laboratory of the Municipal Water&Sewage Company, Kraków. A DX 600 chromatograph was used (Dionex Corporation, USA) equipped with the following subassemblies: AS9 – HC 4x25 mm column, preliminary co-

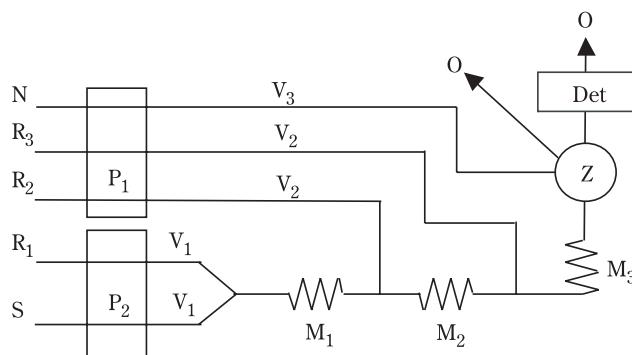


Fig. 1. The flow system: S – sample or standard solution of the analyte, R₁ – iron(II) solution, R₂ – 1,10-phenanthroline, R₃ – sodium citrate, N – carrier, P₁, P₂ – peristaltic pumps propelling the solutions, V₁, V₂, V₃ – tubes transporting the solutions with flow rates 1.95; 0.90; 7.90 ml·min⁻¹, respectively, M₁, M₂, M₃ – mixing coils of 100, 200, 44 cm in length, respectively, Z – valve, Det – detector (spectrophotometer UV/VIS, $\lambda=512$ nm), O – waste

lumn Ion Pac AG9-HC, LC 30 stove, conductivity cell ED 50, progressive pomp DP 50 and the loop way of 0.360 cm³ capacity.

RESULTS AND DISCUSSION

The preliminary investigations included the optimization of chemical and instrumental conditions as well as the evaluation of analytical parameters of the spectrophotometric method developed. The method was next used for analysis of natural samples of drinking water collected on various days. Then the same samples were analyzed using the ion exchange chromatography. The results are shown in Table 1.

When the spectrophotometric method was used, each sample was analyzed three times under identical conditions. Precision of the results was found to be below 0.300 % (RSD). This is a proof that the method makes it possible to determine chlorite ions with very small random error.

Accuracy of the proposed method was evaluated by comparison of the results obtained for samples with and without the analyte (i.e. by using the recovery test). The data shown in Table 1 indicate that the accuracy of results obtained for

Table 1

Results of the determination of chlorite(III) ions in drinking water samples obtained by spectrophotometric and ion chromatography methods

River	Sample	True value (mg dm ⁻³)	Spectrophotometric method		Ion chromatography method	
			found value (mg·dm ⁻³)	RE (%)	found value (mg·dm ⁻³)	RE (%)
Raba	I	? 0.200*	0.010 0.184	- 8.000	0.000 -	- -
	II	? 0.200*	0.021 0.198	- 1.000	0.000 0.220	10.00
	III	?	0.020	-	0.000	-
Rudawa	I	?	0.009	-	0.000	-
	II	? 0.200*	0.015 0.181	- 9.591	0.000 0.230	15.00
	III	?	0.036	-	0.000	-
Dłubnia	I	?	0.353	-	0.190	-
	II	? 0.200*	0.498 0.146	- 27.00	0.220 0.170	- 15.00
	III	?	0.387	-	0.112	-

* the concentration of the analyte added to a sample

the samples of relatively low natural concentration of chlorite ions (i.e taken from the Raba and Rudawa) was satisfactory and usually better than of that obtained by ion exchange chromatography. The biggest error was recorded for the sample from the Dłubnia (sample II), which contained the highest amount of chlorite. It is worth noticing that laboratory regulations allow for 25% accuracy of chlorite determination (report on validation methods) and this means that nearly all the data obtained by both analytical methods are sufficiently reliable.

The results proved that chlorite concentration obtained for almost all samples assayed did not exceed (or slightly exceeded) the acceptable level ($0.200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). The only exception was a sample with the analyte concentration determined in the sample II from the Dłubnia river, which was two-fold higher than the allowable value.

As shown in Table 1, concentrations of chlorite ions varied for each water sample depending on time of the day. Certainly, these values are mainly affected by amount of chlorine dioxide used on a given day for disinfection purposes. Furthermore, it should be remembered that the chemical composition of drinking water depends on water supply, which may be reduced under unfavorable weather conditions and sometimes must be supplemented from other sources, where chlorite concentration and treatment procedure are different.

CONCLUSIONS

As revealed, the spectrophotometric method developed allows chlorite ions to be determined in drinking water with very good precision and satisfactory accuracy. When using the flow technique, the entire analytical procedure can be automated, which makes analyses easier and faster. In addition, it enables maintaining constant chemical and instrumental conditions of determinations, which means good repeatability of analytic results, the fact that has been confirmed experimentally. Moreover, a set of instruments for flow analysis connected to a spectrophotometer UV/VIS, unlike instruments necessary for ion exchange chromatography, can take the form of a small analytical system, easy to install and service in field conditions, but clever enough to monitor the content of chlorite in water at optionally selected measurement points.

The method of chlorite determination in drinking water presented in this paper is very competitive to the ion-chromatography method for the following reasons:

- chromatography can be effectively used if it is capable to separate different components of the sample analyzed and to determine these components under identical chemical and instrumental conditions. The use of ion exchange chromatography for the determination of chlorite requires a special preliminary step for the sample preparation (Polish Norms 2002) which creates unfavorable

analytic conditions for determination of other analytes (except chlorate), which are important for environmental protection. Thus, the method becomes uneconomical and the cost of individual analyses is comparatively high.

– Duration of chlorite determination in water sample using the spectrophotometric method is much shorter than that required for the ion exchange chromatography method (approximate test times are equal to 1 and 30 min, respectively). In addition, the high rate of spectrophotometric method allows for frequent recalibration, which improves accuracy of analytical results.

– In ion-chromatographic determination of chlorite ions peaks corresponding to the analyte and to organic compounds frequently partly overlap. This additive interference effect is a potential source of systematic errors of analytical results. It may have been the reason for the difference between the results of chlorite determination obtained by the two methods for sample II taken from the Dłubnia river. The spectrophotometric method proposed is free from this kind of interference.

REFERENCES

- KATZ A., NARKIS N. 2001. *Removal of chlorine dioxide disinfection by-products by ferrous salts*. Wat. Res., 35(1): 101-108.
- KOWAL A.L. 1997. *Odnawia wody. Podstawy teoretyczne procesów*. Wyd. Politechnika Wrocławskiego, Wrocław.
- KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓZ M. 1996. *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa – Wrocław.
- MAĆKIEWICZ J., DZIUBEK A.M., CZARNIECKA J. 2003. *Zapotrzebowanie na dwutlenek chloru w uzdatnianiu wód infiltracyjnych*. Ochrona Środowiska, 1: 9-12.
- MOSSAKOWSKA A. 1999. *Dezynfekcja wody dwutlenkiem chloru – doświadczenia Zakładu Wodociągu Praskiego*. Ochrona Środowiska, 4: 49-51.
- NAWROCKI J., BŁOŻORA S. 2000. *Uzdatnianie wody. Procesy chemiczne i biologiczne*. PWN, Warszawa-Poznań.
- Polskie Normy 2002. Nr PN-EN ISO 10304 – 4. *Oznaczanie rozpuszczonych anionów za pomocą chromatografii jonowej. Cz. 4. Oznaczanie chloranów, chlorków i chlorynów w wodach mało zanieczyszczonych*. PKN, Warszawa.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia 2002. *Wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi*. Dz.U. Nr 203, poz. 1718.
- WATANABE T., ISHII T., YOSHIMURA Y., NAKAZAWA H. 1997. *Determination of chlorine dioxide using 4-aminoantipyrine and phenol by flow injection analysis*. Anal. Chim. Acta, 341: 257-262.

**Małgorzata Herman, Marcin Wieczorek, Monika Matuszek, Joanna Tokarczyk,
Maciej Stafinski, Paweł Kościelniak¹**

**DETERMINATION OF CHLORITE IN DRINKING WATER AND RELATED ASPECTS
OF ENVIRONMENT PROTECTION**

Key words: chlorite, UV/VIS spectrophotometry, drinking water, flow analysis.

Abstract

One possible method of drinking water treatment is chlorine dioxide disinfection. This technology, however, requires reliable control of its byproducts, including chlorite ions., which pose a threat to human health. In this paper an original procedure for flow indirect determination of chlorite in drinking water was described. This method relies on oxidization of chlorite ions by iron(III) in acid environment measurement of the spectrophotometric signal for the phenanthroline/iron(II) complex. The determinations were carried out by flow analysis with the use of a dedicated set of flow instruments. The method was used for analysis of natural samples collected from various water intakes in Kraków. The new analytic approach was compared with the routinely applied ion chromatography method.

**OZNACZANIE CHLORANÓW W WODACH WODOCIĄGOWYCH
W ASPEKCIE OCHRONY ŚRODOWISKA**

Slowa kluczowe: chlorany(III), spektrofotometria UV/VIS, woda wodociągowa, analiza przepływna.

Abstrakt

Jednym ze sposobów uzdatniania wody pitnej jest jej dezynfekcja tlenkiem chloru(IV). Ważnym zadaniem, jakie wiąże się jednak z tym procesem, jest wiarygodna kontrola zawartości produktów ubocznych w postaci jonów chloranowych(III), stanowiących duże zagrożenie dla zdrowia człowieka. W pracy opisano oryginalną procedurę pośredniego oznaczania chloranów(III) w wodach. Polega ona na wykorzystaniu reakcji chloranów(III) z jonami żelaza(II) w środowisku lekko kwaśnym i pomiarze spektrofotometrycznego sygnału dla jonów żelaza(II) w obecności 1,10-fenantroliny. Oznaczenia wykonywano techniką przepływową z użyciem dedykowanego zestawu instrumentalnego. Metodę zastosowano do analizy próbek pobranych z różnych ujęć wody pitnej w Krakowie. Dokonano porównania opracowanego podejścia analitycznego z rutynowo stosowaną metodą chromatografii jonowej.

Witold Nocoń

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH RZEKI KŁODNICY

Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN w Zabrzu

WSTĘP

Osady wód powierzchniowych powstają w wyniku sedimentacji na dnie rzek lub zbiorników wodnych alochtonicznego materiału powstały poza obszarem sedymentacji oraz autochtonicznego materiału utworzonego w miejscu sedymentacji. Materiał alochtoniczny to przede wszystkim piaski, muły i zwiry, które powstają w wyniku niszczenia dna oraz brzegów rzek i jezior oraz zawiesiny mineralne i organiczne przemieszczane do wód powierzchniowych ze spływem powierzchniowym, z wodami dopływowymi, ze ściekami przemysłowymi i komunalnymi. Materiał autochtoniczny stanowią wytrącające się z wody substancje nieorganiczne i organiczne, np. węglany wapnia, wodorotlenki żelaza i manganu, związki fosforu oraz opadające na dno obumarłe organizmy roślinne i zwierzęce (BOJAKOWSKA, GLIWICZ 2003).

Na terenie Górnego Śląska jest obserwowany znaczny wpływ antropogeniczny na stan czystości rzek. Cieki przepływające przez centralną część GOP-u charakteryzują się bardzo wysokimi wskaźnikami zanieczyszczeń pochodzących ze ścieków przemysłowych i, w mniejszym stopniu, bytowo-gospodarczych (CZAJA, 1999, NOCOŃ, KOSTECKI, 2005a,b). Metale ciężkie ze względu na powszechność ich stosowania w różnych dziedzinach życia są szczególnym zagrożeniem dla środowiska naturalnego (RYBORZ-MASŁOWSKA i in. 2000). Na skutek procesów samooczyszczania, charakterystycznych dla wód powierzchniowych, rozpuszczalne formy metali ciężkich w procesach sorpcji, a następnie sedymentacji przemieszczają się do osadów dennych, w wyniku czego następuje poprawa jakości wody oraz zwiększenie ilości metali ciężkich w osadach (BOJAKOWSKA, GLIWICZ, 2003).

mgr inż. Witold Nocoń, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, ul. M. Skłodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze, tel. (032)271 64 81, e-mail: nocon@ipis.zabrze.pl

Skład chemiczny osadów wód powierzchniowych, w tym także zawartość składników szkodliwych dla organizmów żywych, jest uwarunkowany wieloma czynnikami naturalnymi i antropogenicznymi. Zależy głównie od budowy geologicznej zlewni, geomorfologii oraz warunków klimatycznych, które decydują o przebiegu procesów wietrzenia skał oraz uruchamianiu migracji i akumulacji pierwiastków w środowisku (BOJAKOWSKA, GLIWICZ, 2003).

Na obszarach nieuprzemysłowionych duże zawartości potencjalnie szkodliwych pierwiastków w osadach mogą być jedynie wynikiem wietrzenia i erozji wychodni okruszczowanych skał lub płytko zalegających złóż mineralnych. Na terenach uprzemysłowionych podwyższone koncentracje pierwiastków śladowych i trwałych zanieczyszczeń organicznych w osadach są, przede wszystkim, wynikiem różnorodniej działalności gospodarczej człowieka prowadzonej na terenie zlewni rzeki lub jeziora oraz funkcjonowania miast (BOJAKOWSKA, GLIWICZ, 2003). Ich zawartość w osadach jest dobrym wskaźnikiem stopnia zanieczyszczenia środowiska wodnego.

Celem przedstawionych badań była ocena stopnia zanieczyszczenia osadów dennego rzeki Kłodnicy, a przyjęte kryterium stanowiła zawartość metali ciężkich. Niniejszy artykuł stanowi źródło informacji o aktualnym stanie zanieczyszczenia rzeki.

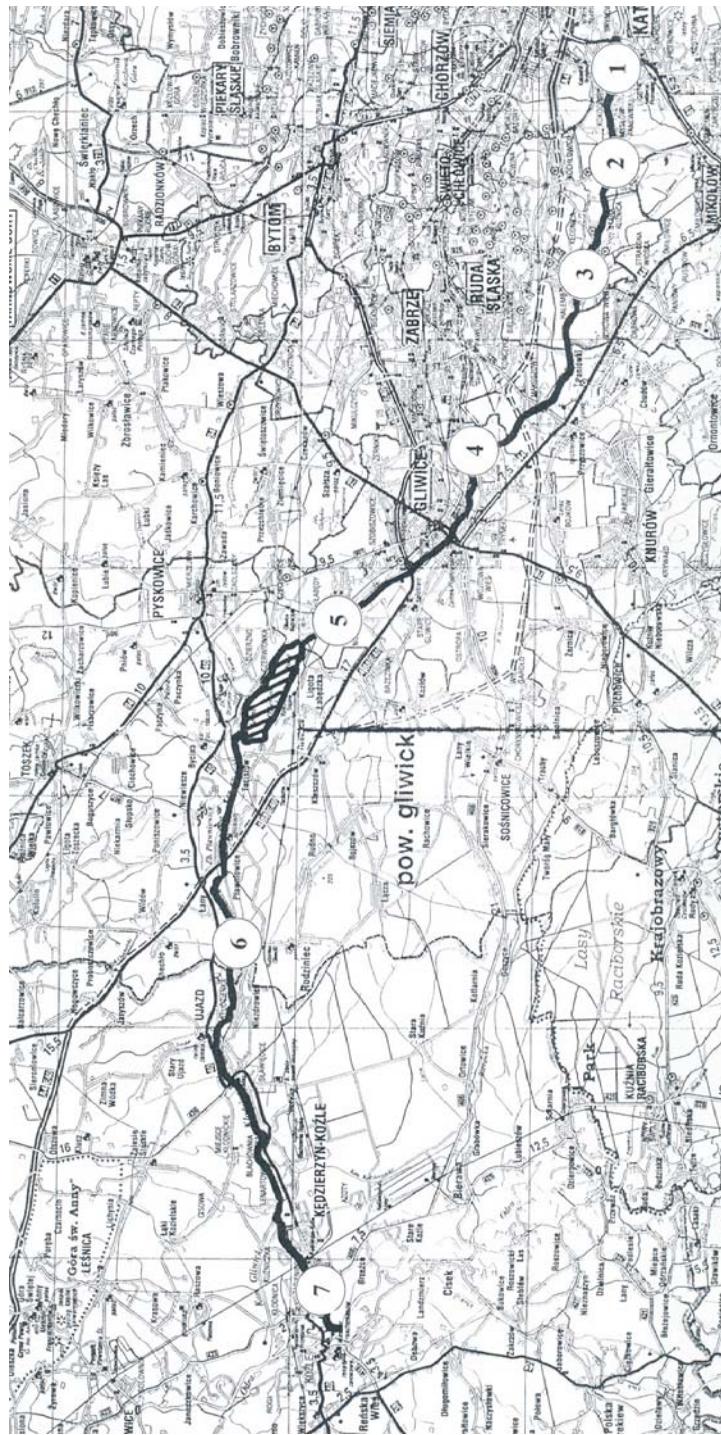
MATERIAŁ I METODY

Badania przeprowadzono w 2004 r. Próbki osadów pobrano w 7 punktach rzeki Kłodnicy:

- stanowisko 1. – Katowice (3,5 km biegu rzeki),
- stanowisko 2. – Ruda Śl.-Kochłowice (8,2 km),
- stanowisko 3. – Ruda Śl.-Halemba (17,0 km),
- stanowisko 4. – Gliwice-Sośnica (28,8 km),
- stanowisko 5. – Gliwice-Łabędy (39,5 km),
- stanowisko 6. – Rudziniec (59,8 km),
- stanowisko 7. – Kędzierzyn-Koźle (81,5 km).

Lokalizację stanowisk poboru osadów dennych przedstawia rysunek 1.

W zlewni stanowiska 1. przeważa zabudowa mieszkaniowa. Stanowisko 2. znajduje się poniżej odpływu wód z oczyszczalni ścieków oraz odprowadzenia wód dołowych z KWK „Śląsk”. W zlewni stanowiska 3. znajdują się m.in.: KWK „Halemba”, Elektrownia „Halemba” oraz rzeka Jamna, będąca odbiornikiem ścieków miasta Mikołowa. Ok. 1,5 km powyżej stanowiska 4. znajduje się ujście najbardziej zanieczyszczonego dopływu Kłodnicy – rzeki Czarniawki, która jest odbiornikiem ścieków z południowych dzielnic miasta Zabrza oraz z KWK „Makoszowy” (NOCOŃ, KOSTECKI, 2005b), natomiast kilka km powyżej, na terenie miejscowości Zabrze-Makoszowy, uchodzi do Kłodnicy Potok Bielszowicki, który wprowadza ścieki bytowo-gospodarcze z terenu Rudy Śląskiej oraz m.in. z KWK „Bielszowice”



Rys. 1. Lokalizacja stanowisk poboru prób
Fig. 1. Localization of sample points

i „Nowy Wirek”. Stanowisko 5. znajduje się na wysokości pierwszej śluzy Kanału Gliwickiego, na wlocie do zbiornika zaporowego Dzierżno Duże. Do tej części zlewni rzeki należy miasto Gliwice, nowo wybudowana miejska oczyszczalnia ścieków bytowo-gospodarczych oraz prawobrzeżny dopływ – rzeka Bytomka – będący odbiornikiem ścieków z miast: Bytomia, Rudy Śląskiej i Zabrza (NOCOŃ, KOSTECKI 2005a). Stanowisko 6. znajduje się poniżej zbiornika zaporowego Dzierżno Duże. W tej części zlewni do Kłodnicy uchodzą wody stosunkowo czystych, w porównaniu z wyżej położonymi dopływami, rzek Dramy i Potoku Toszeckiego (KOSTECKI i in. 1998b 2001) Stanowisko 7. znajduje się ok. 2,5 km powyżej ujścia Kłodnicy do Odry – w mieście Kędzierzynie-Koźlu, a oprócz zabudowy mieszkaniowej i wielu mniejszych zakładów przemysłowych na terenie tej części zlewni znajdują się zakłady azotowe w Blachowni.

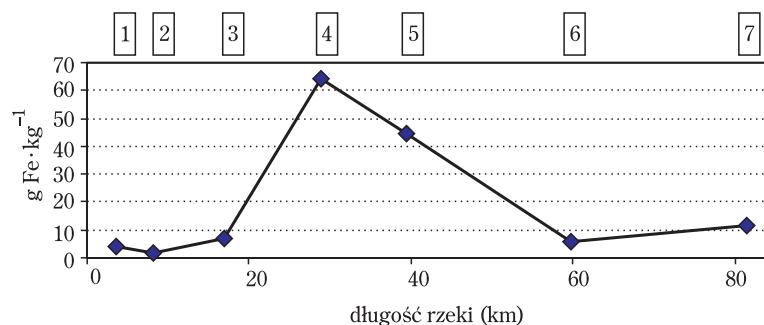
Próbki osadów pobierano ze strefy przybrzeżnej, z głębokości do 5 cm. Przygotowanie do oznaczeń obejmowało suszenie w temp. 105°C i przesiewanie przez сито o średnicy oczek 1 mm. Mineralizację prowadzono w roztworze kwasu solnego (LIS, PASIECZNA, 1995), próbki sączono przez twardy sążek, a następnie w uzyskanych przesączach oznaczano stężenia metali ciężkich (Fe, Mn, Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, Cd) metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej w aparacie firmy Perkin-Elmer prod. USA. Zawartość metali ciężkich w osadach dennyh podano w $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ suchej masy.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

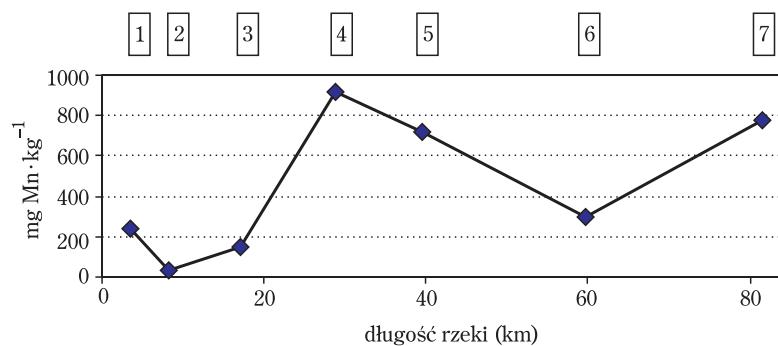
Zmiany stężenia żelaza w osadach (rys. 2) były bardzo duże – od 1625 do $64\,250 \text{ mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1}$. Największą zawartość notowano w osadach pobranych w Gliwicach-Sośnicy (stanowisko 4.), a najmniejszą w Rudzie Śląskiej-Kochłowicach (stanowisko 2.). Najniższą zawartość manganu (rys. 3) wykazano w osadach pobranych w Rudzie Śląskiej-Kochłowicach (stanowisko 2.) – $35 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zmiany zawartości manganu na pozostałych stanowiskach mieściły się w przedziale 150– $920 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$, przy czym największą zawartość tego składnika również notowano w środkowym biegu Kłodnicy, w Gliwicach-Sośnicy (stanowisko 4.), a najmniejszą poniżej zbiornika Dzierżno Duże (stanowisko 6.).

Stężenia cynku w osadach dennyh Kłodnicy mieściły się w przedziale 78– $25 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ (rys 4). Z biegiem rzeki notowano zmniejszenie zawartości tego pierwiastka w osadach. Najwyższe stężenie zanotowano w Katowicach (stanowisko 1.), natomiast najniższe – poniżej zbiornika Dzierżno Duże (stanowisko 6.), w miejscowości Rudziniec.

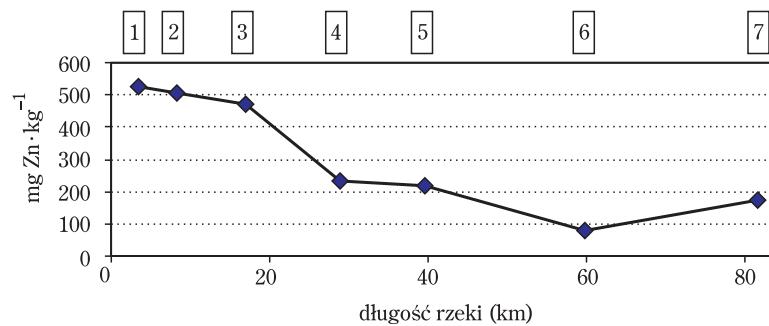
Zawartość ołówia w osadach dennyh wała się w szerokim zakresie (rys 5). Najniższe stężenia zanotowano w dolnym biegu Kłodnicy, poniżej zbiornika zaporowego Dzierżno Duże – $12 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$ (stanowisko 6.). Najwyższą zawartość tego pierwiastka notowano w środkowym biegu rzeki, poniżej Gliwic (stanowisko 5.) – $197,5 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$.



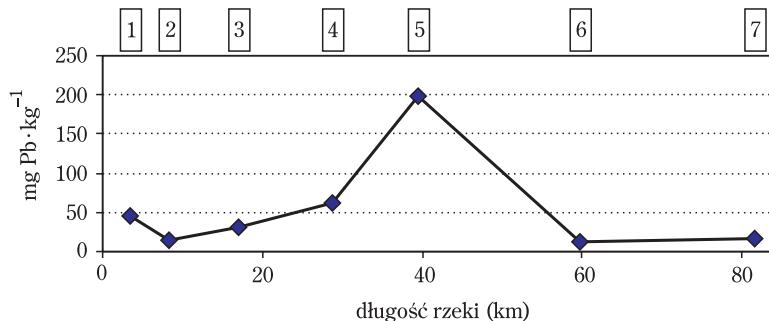
Rys. 2. Zawartość żelaza w osadach dennych rzeki Kłodnicy
Fig. 2. Content of iron in bottom sediments of the Kłodnica river



Rys. 3. Zawartość manganu w osadach dennych rzeki Kłodnicy
Fig. 3. Content of manganese in bottom sediments of the Kłodnica river



Rys. 4. Zawartość cynku w osadach dennych rzeki Kłodnicy
Fig. 4. Content of zinc in bottom sediments of the Kłodnica river



Rys. 5. Zawartość ołówku w osadach dennych rzeki Kłodnicy

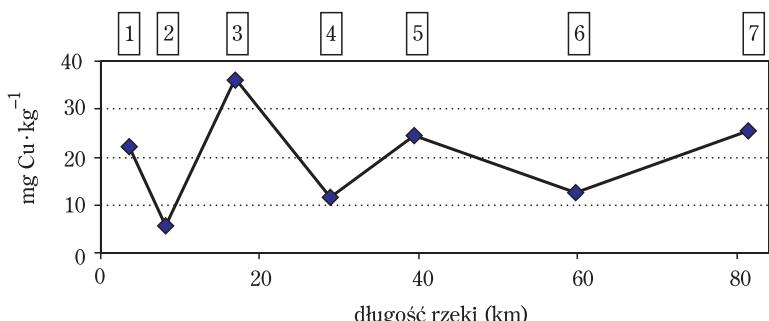
Fig. 5. Content of lead in bottom sediments of the Kłodnica river

Zawartość miedzi wykazywała duże wahania w przedziale 5,5–36,3 mg Cu·kg⁻¹ (rys. 6), odpowiednio w osadach pobranych w Rudzie Śląskiej-Kochłowicach (stanowisko 2.) i Rudzie Śląskiej-Halembie (stanowisko 3.).

Najniższe stężenie niklu zaobserwowano w Rudzie Śląskiej-Kochłowicach (stanowisko 2.) – 2,50 mg Ni·kg⁻¹. Najwyższą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w osadach pobranych w środkowym biegu rzeki – 19,50 i 19,75 mg Ni·kg⁻¹, odpowiednio w Gliwicach-Sośnicy i Gliwicach-Łabędy (stanowiska 4. i 5.). Poniżej zbiornika Dzierżno Duże wykazano podobne zawartości tego pierwiastka do wykazywanych w osadach pobranych w górnym biegu rzeki (rys. 7).

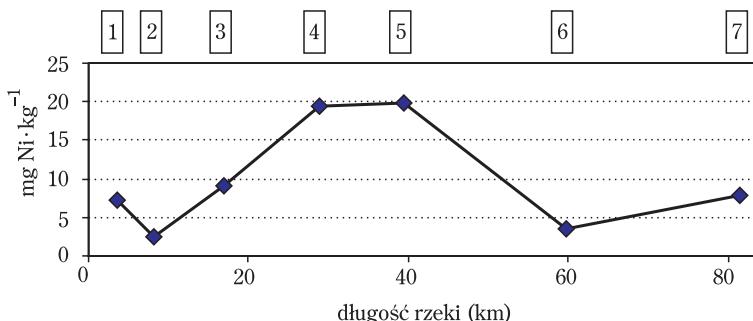
Najwyższe stężenie chromu zanotowano w Katowicach (stanowisko 1.) – 20,75 mg Cr·kg⁻¹. W niżej położonych punktach obserwowano wahania stężenia tego pierwiastka w zakresie 2,75–8,75 mg Cr·kg⁻¹. Nie obserwowano przy tym jednocześnie określonej tendencji (rys. 8).

Stężenie kadmu wała się od 0,45 mg Cd·kg⁻¹ do 3,30 mg Cd·kg⁻¹ (rys. 9). Największe jego zawartości stwierdzono w osadach pobranych w Rudzie Śląskiej (stanowiska 2. i 3.), a ok. 5–7-krotnie mniejsze notowano na odcinku Gliwice-Kędzierzyn-Koźle (stanowiska 4.–7.).

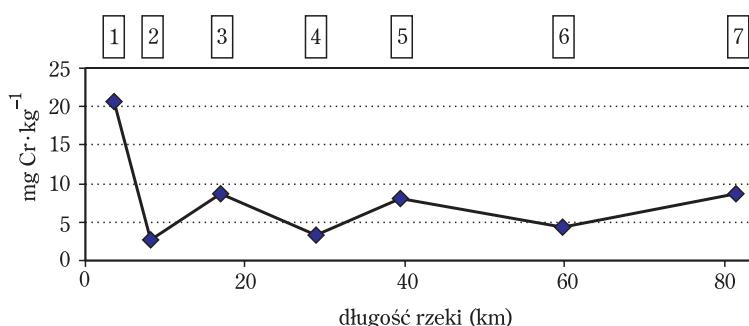


Rys. 6. Zawartość miedzi w osadach dennych rzeki Kłodnicy

Fig. 6. Content of copper in bottom sediments of the Kłodnica river

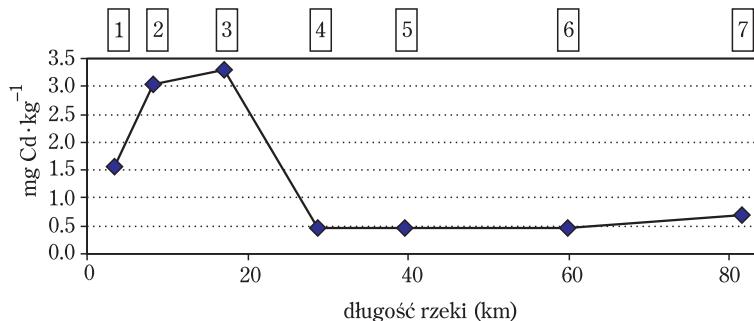


Rys. 7. Zawartość niklu w osadach dennych rzeki Kłodnicy
Fig. 7. Content of nickel in bottom sediments of the Kłodnica river



Rys. 8. Zawartość chromu w osadach dennych rzeki Kłodnicy
Fig. 8. Content of chromium in bottom sediments of the Kłodnica river

Ze względu na charakter zlewni rzeka Kłodnica dzieli się na 2 charakterystyczne odcinki: pierwszy, czyli od źródeł w okolicach Katowic-Brynowa do wlotu do zbiornika zaporowego Dzierżno Duże, oraz drugi – poniżej tego zbiornika do ujścia do Odry. Na pierwszym odcinku zlewnia ma charakter przemysłowy. Na jej obszarze są zlokalizowane kopalnie węgla kamiennego, zakłady przemysłu ciężkiego, oczyszczalnie ścieków bytowo-gospodarczych, dopływy wprowadzające do Kłodnicy znaczne ładunki zanieczyszczeń pochodzenia przemysłowego (NOCOŃ, Kostecki, 2005a,b). Zlewnia drugiego odcinka ma charakter rolniczy o niewielkim udziale terenów przemysłowych. Jakość wody ulega tam znaczającej poprawie – wskaźniki zanieczyszczenia wody związkami biogennymi mają niższe wartości, praktycznie cały ładunek zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego jest deponowany w osadach dennych zbiornika zaporowego Dzierżno Duże. Ze względu na dopływ słabo zasolonych wód Potoku Toszeckiego i Dramy zmniejsza się również zasolenie wody (KOSTECKI i in. 1998b, 2001). Przyczyn wysokiego stężenia żelaza i manganu w osadach dennych pobranych w środkowym biegu Kłodnicy należy upatrywać we wprowadzaniu do zlewni rzeki wód kopalnianych pochodzących z kopalń węgla kamiennego, zawierających znaczne ilości tych pierwiastków w formie roz-



Rys. 9. Zawartość kadmuw osadach dennych rzeki Kłodnica

Fig. 9. Content of cadmium in bottom sediments of the Kłodnica river

puszczalnej w wodzie. W warunkach tlenowych zarówno żelazo, jak i mangan ulegają utlenieniu do form nierozpuszczalnych, i w procesie sedymentacji są depozytowane w osadach dennych. Wysokie stężenia ołówku mogą być spowodowane tym, iż w przeszłości na terenie zlewni rzeki znajdowały się kopalnie rud tego metalu. Pierwiastek ten może być nadal obecny w hałdach pogórnictwych i wraz ze spływającymi powierzchniowymi wprowadzany do wód Kłodnicy i depozytowany w osadach dennych rzeki.

W prezentowanych badaniach można zauważyć wyraźny wpływ miasta Kędzierzyna-Koźla na stan czystości rzeki. Poniżej zbiornika Dzierżno Duże obserwuje się zmniejszenie zawartości metali ciężkich w osadach dennych, natomiast w Kędzierzynie-Koźlu wzrasta stężenie każdego z nich

Porównując otrzymane wyniki z badaniem przeprowadzonym w ramach monitoringu jakości osadów dennych wód powierzchniowych Polski (BOJAKOWSKA, GLIWICZ 2003), badań osadów dennych Kanału Gliwickiego (KOSTECKI i in. 1998a) oraz badań innych cieków województwa (PASTERNAK 1974, KOSTECKI 2001a,b), można zauważyć, że zawartość metali ciężkich w osadach Kłodnicy nie odbiega od średniej dla woj. śląskiego. Zawartość Cd, Cr, Cu, Ni i Zn mieści się w zakresie wartości tła geochemicznego oraz wartości tolerowanych dla gleb uprawnych (LIS, PASIECZNA 1995). Natomiast stężenia Pb, Fe i Mn w środkowym biegu Kłodnicy przekraczają te wartości, co wskazuje na zanieczyszczenie rzeki materiałem zawieszonym zawierającym więcej tych pierwiastków. Porównując otrzymane wyniki z danymi literackimi dotyczącymi zanieczyszczenia osadów dennych innych rzek naszego kraju, obserwuje się wyższe zawartości wszystkich badanych pierwiastków (BOJAKOWSKA, GLIWICZ 2003, WIŚNIOWSKA-KIELIAN, NIEMIEC 2005).

Osady denne wód płynących w centralnej, najbardziej uprzemysłowionej części GOP-u nie są objęte badaniami w ramach monitoringu krajowego (BOJAKOWSKA, GLIWICZ 2003). Brak danych na ten temat uniemożliwia faktyczną ocenę skali zanieczyszczenia antropogenicznych ekosystemów rzecznych Górnego Śląska.

WNIOSKI

1. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych Kłodnicy jest odzwierciedleniem charakteru zlewni rzeki – na terenach przemysłowych są notowane wyższe stężenia niż na odcinku, którego zlewnia ma charakter rolniczy.
2. Retencja wody w zbiorniku zaporowym Dzierżno Duże umożliwia znaczne ograniczenie stopnia skażenia osadów dennych poniżej zbiornika wskutek sedimentacji zawiesin, jednakże osady te stanowią poważne zagrożenie dla ekosystemu jeziornego.
3. Duży wpływ na zawartość żelaza i manganu w osadach dennych środkowego biegu Kłodnicy wywierają wody kopalniane odprowadzane do jednego z dopływów rzeki.
4. Ze względu na przemysłowy charakter zlewni w górnym i środkowym odcinku Kłodnicy i wynikające stąd zagrożenie środowiska wodnego, celowe wydaje się objęcie rzeki krajowym monitoringiem jakości osadów dennych.

PIŚMIENICTWO

- BOJAKOWSKA I., GLIWICZ T. 2003. *Wyniki geochemicznych badań osadów wodnych Polski w latach 2000–2002*. Bibl. Monitoringu Środowiska, Warszawa, 46–81.
- CZAJA S. 1999. *Zmiany stosunków wodnych w warunkach silnej antropopresji (na przykładzie konurbacji katowickiej)*. Wyd. UŚ, Katowice, 73–75.
- KOSTECKI M. 2001a. *Informacja o wynikach pierwszych badań stanu zanieczyszczenia wody i osadów dennych Kanału Gliwickiego (woj. śląskie)*. VII Międzyn. Konf. „Problemy Ochrony Wód w Dorzeczu Odry” – Lądek-Zdrój, 27–30 maja 2001 r., ss. 393–400.
- KOSTECKI M. 2001b. *Wpływ zabudowy kaskadowej na zawartość metali ciężkich w osadach dennych Kanału Gliwickiego*. Arch. Ochr. Środ., 27 (4): 63–87.
- KOSTECKI M., KOWALSKI E., DOMURAD A. 1998a. *Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Cz. II. Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych rzeki Dramy*. Arch. Ochr. Środ., 24 (1): 45–56,
- KOSTECKI M., KOZŁOWSKI J., KOWALSKI E., DOMURAD A., 1998b. *Badania limnologiczne zbiornika zaporowego Dzierżno Małe. Cz. I. Charakterystyka hydrochemiczna rzeki Dramy*. Arch. Ochr. Środ., 24 (1): 27–44.
- KOSTECKI M., KOZŁOWSKI J., DOMURAD A., ZYCH B., 2001. *Charakterystyka hydrochemiczna Potoku Toszeckiego w aspekcie oddziaływanego na zbiornik zaporowy Pławniowice*. Arch. Ochr. Środ., 27 (2): 125–140,
- LIS J., PASIECZNA A., 1995. *Atlas geochemiczny Polski w skali 1:2 500 000*. Państw. Inst. Geol., Warszawa, 5: 18–23,
- NOCOŃ W., KOSTECKI M. 2005. *Hydro-chemical characteristic of the Bytomka River*, Arch. Ochr. Środ., 31 (1): 31–42,
- NOCOŃ W., KOSTECKI M. 2005. *Hydro-chemical characteristic of the Czarniawka River*. Arch. Ochr. Środ., 31 (2): 95–104,
- PASTERNAK K. 1974. *Akumulacja metali ciężkich w osadach dennych Białej Przemszy jako wskaźnik ich rozprzestrzeniania drogą wodną z górniczo-hutniczego ośrodka przemysłu cynku i ołówku*. Acta Hydrobiol., 16: 51–63.

- Rybiorz-Masłowska S., Moraczewska-Majkut K., Krajewska J. 2000. Metale ciężkie w wodzie i osadach dennych zbiornika w Kozłowej Górze na Górnym Śląsku. Arch. Ochr. Środ., 26: 127–140.
- Wiśniowska-Kielian B., Niemiec M. 2005. Zawartość metali ciężkich w osadach dennych wybranych dopływów Dunajca. J. Elementol., 10(2): 435–443.

Witold Nocoń

ZAWARTOŚĆ METALI CIĘŻKICH W OSADACH DENNYCH RZEKI KŁODNICY

Słowa kluczowe: Kłodnica, metale ciężkie, osady denne.

Abstrakt

Oznaczono zawartość metali ciężkich w osadach dennych rzeki Kłodnicy. Próbki pobrano z 7 stanowisk wzdłuż biegu rzeki – od źródeł do ujścia do Odry w Kędzierzynie-Koźlu. Zaobserwano wysokie stężenia żelaza i manganu w osadach środkowego biegu rzeki, pochodzących z wód podziemnych odwadniających kopalni węgla kamiennego. Wysoka zawartość ołówku w tym rejonie była, prawdopodobnie, skutkiem eksploatacji złóż tego metalu prowadzonej w przeszłości w obrębie zlewni rzeki.

Wykazano, że zanieczyszczenie osadów dennych Kłodnicy nie odbiega od stanu stwierdzonego w innych rzekach rejonu Górnego Śląska, jednakże są one bardziej zanieczyszczone metalami ciężkimi niż osady z innych rejonów Polski.

W przyszłości celowe jest objęcie badaniami monitoringowymi osadów dennych Kłodnicy.

HEAVY METAL CONTENT IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE KŁODNICA RIVER

Key words: Kłodnica river, heavy metals, bottom sediments.

Abstract

Heavy metal content in bottom sediments of the Kłodnica River was assayed. Seven sample points were localized along the river course, from the source of the Kłodnica to the tributary inflow to the Odra river in Kędzierzyn-Koźle. In the middle part of the Kłodnica river course high concentrations of iron and manganese were observed. This was caused by the inflow of underground water from a coal mine. High content of lead was probably caused by exploitation of lead mines, which had occurred in the river basin in the past.

The results of our investigation showed that bottom sediment contamination by heavy metals is similar as in the other Upper Silesia rivers. In contrast, the comparison with sediments from other regions of Poland shows that the contamination in the Kłodnica river was higher.

This paper shows that the monitoring of the Kłodnica river bottom sediments should be undertaken in the future.

Marzenna Olszewska

**WPŁYW NIEDOBORU POTASU
NA WSKA•NIKI WYMIANY GAZOWEJ,
INDEKS ZIELONOŚCI LIŚCI (SPAD)
ORAZ PLONOWANIE ŻYCICY TRWAŁEJ
I KUPKÓWKI POSPOKITEJ**

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

WSTĘP

Potas jest pierwiastkiem, który odgrywa ważną rolę w życiu roślin. Jest aktywantem ok. 60 enzymów. Wpływa na funkcjonowanie aparatów szparkowych, a przez to na gospodarkę wodną roślin i proces fotosyntezy. Niedobór potasu ogranicza znacznie pobieranie wody z gleby oraz wiązanie jej w organach asymilacyjnych, co powoduje nadmierną transpirację. W przypadku niedoboru potasu wzrastają opory szparkowe, dyfuzja CO₂ przez szparki jest ograniczona, co wpływa niekorzystnie na intensywność fotosyntezy. W razie niedostatecznego zaopatrzenia w potas następuje hamowanie syntezy węglowodanów i białek w roślinach (FALKOWSKI i in. 1990, STARCK i in. 1995, NICZYPORUK, JANKOWSKA-HUFLEJ 2001). Hamowanie biosyntezy tych związków wpływa na jakość i wielkość plonu oraz zwiększa podatność roślin na patogeny. W ok. 90% gleb kraju zawartość potasu nie zaspokaja wymagań pokarmowych roślinności łąkowo-pastwiskowej. Są to przede wszystkim gleby hydrogeniczne, w tym torfowe, a także lekkie gleby piaszczyste. W ostatnich latach stwierdza się ubożenie gleb w potas. Dlatego do utrzymania na odpowiednim poziomie procesów fizjologicznych w roślinach oraz związanego z tym plonowania i jakości wytworzonej biomasy konieczne jest nawożenie użytków zielonych potasem, a badania nad niedoborem tego pierwiastka są konieczne.

dr inż. Marzenna Olszewska, Katedra Łąkarstwa, UWM w Olsztynie. Department of Grassland Management, University of Warmia and Mazury in Olsztyn, Poland, pl. Łódzki 1/18, 10-718 Olsztyn.
tel. (089) 523 35 64, e-mail: marzenno@uwm.edu.pl

Celem pracy jest ocena wpływu niedoboru potasu w glebie na intensywność fotosyntezy i transpiracji, indeks zieloności liści oraz plonowanie wybranych odmian życicy trwałej i kupkówki pospolitej.

MATERIAŁ I METODY

Doświadczenie przeprowadzono w 2001 r. w szklarni komputerowej Uniwersytetu Warmińsko-Mazurskiego w Olsztynie. Wazon typu Kick-Brauckmanna napełniono 10 kg gleby o składzie granulometrycznym piasku luźnego charakteryzującego się niską zawartością fosforu ($31 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$), potasu ($42 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) i magnezu ($13 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). Odczyn piasku (pH_{KCl}) był kwaśny i wynosił 4,6. Badaniami objęto 2 odmiany życicy trwałej: tetraploidalną odmianę Maję i diploidalną odmianę Argonę oraz 2 odmiany kupkówki pospolitej: tetraploidalną Dalę i diploidalną Aredę. Wazon kontrolne nawożono pożywką zawierającą: 1,00 g N w postaci roztworu $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, 0,25 g P w KH_2PO_4 , 1,00 g K w K_2SO_4 i 0,50 g Mg w $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Ponadto stosowano pożywkę mikroelementową w ilości 30 mg na 1 wazon zawierającą: 2,65 mg Fe w EDTA, 0,09 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,1 mg ZnCl_2 , 0,03 mg $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,12 mg H_3BO_3 oraz 0,01 mg $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ na 1 kg gleby. W pozostałych wazonach nie stosowano nawożenia potasem. W okresie wegetacji mierzono indeks zieloności liści przyrządem optycznym Minolta SPAD-502. Ponadto mierzono intensywność fotosyntezy i transpiracji prze-nośnym analizatorem gazowym LI-COR 6400. Wskaźniki oznaczono w następujących warunkach: temp. powietrza ok. 25°C , stałe stężenie CO_2 – 400 ppm, stałe oświetlenie – $1000 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Źródło fotonów stanowiła lampa „LED Light Source” emitująca światło o spektrum piku głównego skoncentrowanego w paśmie 670 nm i drugiego mniejszego – 465 nm. W każdym odroście wykonano po 4 pomiary. W wynikach badań zaprezentowano średnie wartości dla poszczególnych odrostów. Masę nadziemną roślin scinano 3-krotnie w ciągu wegetacji. Plon suchej masy określono susząc zebrane rośliny w temp. 105°C do stałej wagi. Wyniki badań opracowano statystycznie za pomocą programu komputerowego Statistica.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Niedobór potasu w glebie istotnie hamował intensywność fotosyntezy w liściach testowanych odmian. W porównaniu z obiektami kontrolnymi proces fotosyntezy został ograniczony średnio o 28% (tab. 1). Odmiany diploidalne słabiej reagowały na niedobór potasu niż odmiany tetraploidalne, a najbardziej odporną odmianą okazała się Areda, u której stwierdzono najmniejszy spadek intensywności fotosyntezy. Wynosił on średnio ok. 19%. Zmniejszony poziom fotosyntezy pod wpływem

Tabela 1
Table 1

Intensywność fotosyntezy ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) Intensity of photosynthesis ($\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)					
Odmiana Cultivars	Nawożenie Fertilization	I pokos 1 st cut	II pokos 2 nd cut	III pokos 3 rd cut	Średnia Mean
Areda	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	6.00 ^a d 4.57 ^b c	9.19 ^e 8.25 ^c c	6.80 ^d 4.97 ^b b	7.33 ^c 5.93 ^b b
Dala	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	7.22 ^e 3.98 ^b b	10.23 ^f 7.55 ^b b	6.64 ^d 4.65 ^a a	8.03 ^d 5.39 ^a a
Argona	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	9.49 ^f 7.47 ^e e	8.85 ^d 6.08 ^a a	8.24 ^e 6.00 ^c c	8.86 ^e 6.52 ^b b
Maja	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	5.12 ^c 3.21 ^a a	12.48 ^g 9.53 ^e e	8.21 ^e 5.03 ^b b	8.60 ^e 5.92 ^B B
Średnia dla odmiany – Mean for cultivars					
Areda		5.28 ^b	8.72 ^b	5.89 ^b	6.63 ^a
Dala		5.60 ^b	8.89 ^b	5.64 ^a	6.71 ^a
Argona		8.48 ^c	7.46 ^a	7.12 ^d	7.69 ^c
Maja		4.17 ^a	11.00 ^c	6.62 ^c	7.26 ^b
Średnia dla nawożenia – Mean for fertilization					
Kontrola – Control		6.96 ^b	10.19 ^b	7.47 ^b	8.21 ^b
Niedobór K – Potassium deficiency		4.81 ^a	7.85 ^a	5.16 ^a	5.94 ^a

* grupy jednorodne – homogeneous statistical groups

deficytu potasu wykazali również BEHBOUDIAN i ANDERSON (1990), PSZCZOŁKOWSKA i in. (2002) oraz OLSZEWSKI (2004). O'TOOLE i TREHARNE (1980) uważają, że przyczyną hamowania fotosyntezy, w przypadku deficytu potasu, jest wzrost oporów szparkowych, powodujących utrudnioną dyfuzję CO_2 oraz zmniejszenie syntezy RuBisCO – enzymu katalizującego proces fotosyntezy. Rozpatrując przebieg procesu fotosyntezy w kolejnych odrostach, największe wartości stwierdzono w odroście drugim, i w tym też odroście rośliny naj słabiej reagowały na niedobór potasu w podłożu. Generalnie, odmiany życiące trwałe odznaczały się większą intensywnością fotosyntezy niż odmiany kupkówki pospolitej.

Potas jest kluczowym pierwiastkiem w kontroli gospodarki wodnej rośliny. W warunkach jego niedoboru rośliny nie są w stanie kontrolować ruchów aparatów szparkowych i rozrzutnie gospodarują wodą (GRZEBISZ 2004). W przeprowadzonych badaniach niedobór potasu spowodował wzrost intensywności transpiracji średnio o 37%, przy czym odmiany tetraploidalne silniej reagowały na jego deficyt i wyparowywały więcej wody niż odmiany diploidalne (tab. 2). Odmianą, która traciła najczęściej wodę, była Dala, natomiast najmniej wody wyparowywała odmiana Argona, u której stwierdzono 18% wzrost transpiracji. Zdecydowanie najmniej wody transpirowała rośliny w odroście trzecim pod koniec okresu wegetacji. Wyniki doświadczenia wskazują, że więcej wody na wytworzenie jednostki suchej masy zużywają odmiany życiące trwałe.

Tabela 2
Table 2

Intensywność transpiracji (mmol H ₂ O m ⁻² ·s ⁻¹) Intensity of transpiration (mmol H ₂ O m ⁻² ·s ⁻¹)					
Odmiana Cultivars	Nawożenie Fertilization	I pokos 1 st cut	II pokos 2 nd cut	III pokos 3 rd cut	Średnia Mean
Areda	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	0.76 ^b 0.88 ^c	0.69 ^b 0.89 ^c	0.34 ^a 0.51 ^b	0.60 ^b 0.76 ^c
Dala	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	0.49 ^a 1.04 ^d	0.67 ^b 1.05 ^e	0.34 ^a 0.77 ^d	0.50 ^a 0.95 ^d
Argona	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	1.88 ^g 2.02 ^h	0.64 ^a 0.85 ^c	0.35 ^a 0.51 ^b	0.96 ^d 1.13 ^e
Maja	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	1.32 ^e 1.55 ^f	1.15 ^f 1.69 ^g	0.34 ^d 0.60 ^c	0.93 ^d 1.28 ^f
Średnia dla odmiany – Mean for cultivars					
Areda		0.82 ^a	0.79 ^a	0.42 ^a	0.68 ^a
Dala		0.77 ^a	0.86 ^c	0.56 ^c	0.73 ^b
Argona		1.95 ^c	0.75 ^a	0.43 ^a	1.04 ^c
Maja		1.43 ^b	1.42 ^d	0.47 ^b	1.11 ^d
Średnia dla nawożenia – Mean for fertilization					
Kontrola – Control		1.11 ^a	0.79 ^a	0.34 ^a	0.75 ^a
Niedobór K – Potassium deficiency		1.37 ^b	1.12 ^b	0.60 ^b	1.03 ^b

Deficyt potasu w niewielkim stopniu wpływał na wartości indeksu SPAD w liściach badanych odmian. W odniesieniu do obiektów kontrolnych, wartości indeksu zmniejszyły się średnio o ok. 3–5%, przy czym u odmian tetraploidalnych notowano większy spadek niż u odmian diploidalnych (tab. 3). Natomiast badania WOJNOWSKIEJ (1973) oraz CIEĆKO i in. (2000) świadczą o dodatnim wpływie nawożenia potasem na zawartość chlorofilu w liściach testowanych roślin. W niniejszych badaniach odmiany żywicy trwałe zawierały więcej chlorofilu w liściach niż odmiany kupkówki pospolitej, a najczęściej zawierała go odmiana Maja (średnio 43,09 SPAD). U odmian żywicy trwałe największą koncentrację chlorofilu stwierdzono w drugim odroście, natomiast odmiany kupkówki pospolitej najczęściej tego barwnika wykazywały w trzecim odroście.

Uzyskane wyniki wskazują, że w tych samych warunkach wzrostu (wazonie kontrolne) wszystkie badane odmiany plonowały na podobnym poziomie i nie stwierdzono między nimi różnic statystycznie udowodnionych (tab. 4). Odmiany tetraploidalne plonowały na tym samym poziomie co odmiany diploidalne, pomimo niższej intensywności fotosyntezy. Można więc przypuszczać, że niższą intensywność fotosyntezy rekompensowały większą powierzchnią asymilacyjną i obfitszym ulistnieniem. Czynnikiem ograniczającym plonowanie roślin był niedobór potasu w glebie, co wysoce istotnie wpływało na plonowanie roślin. U wszystkich odmian stwierdzono spadek plonu suchej masy, średnio o ok. 22%. Ograniczenie plonowania szczególnie wyraźnie uwidocznioło się u odmian tetraploidalnych, wynosiło ono 27–28%.

Tabela 3
Table 3Indeks zieloności liści (SPAD)
Leaf greenness index (SPAD)

Odmiana Cultivars	Nawożenie Fertilization	I pokos 1 st cut	II pokos 2 nd cut	III pokos 3 rd cut	Średnia Mean
Areda	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	36.19 ^b 34.36 ^a	40.81 ^b 39.80 ^a	40.81 ^b 40.39 ^{ab}	39.27 ^b 38.18 ^a
Dala	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	38.70 ^d 36.67 ^c	41.76 ^c 39.84 ^a	42.54 ^d 40.58 ^b	41.00 ^c 39.03 ^b
Argona	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	38.98 ^d 36.89 ^c	41.88 ^c 40.24 ^b	40.53 ^b 39.51 ^a	40.46 ^c 38.88 ^b
Maja	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	43.76 ^f 41.18 ^e	44.39 ^e 43.38 ^d	44.42 ^e 41.40 ^c	44.19 ^e 41.99 ^d
Średnia dla odmiany – Mean for cultivars					
Areda		35.28 ^a	40.30 ^a	40.60 ^b	38.73 ^a
Dala		37.69 ^b	40.80 ^b	41.56 ^c	40.02 ^b
Argona		37.94 ^b	41.06 ^b	40.02 ^a	39.67 ^b
Maja		42.47 ^c	43.89 ^c	42.91 ^d	43.09 ^c
Średnia dla nawożenia – Mean for fertilization					
Kontrola – Control		39.41 ^b	42.21 ^b	42.08 ^b	41.23 ^b
Niedobór K – Potassium deficiency		37.28 ^a	40.82 ^a	40.47 ^a	39.52 ^a

Tabela 4
Table 4Plon suchej masy (g · wazon⁻¹)
Dry matter yield (g · pot⁻¹)

Odmiana Cultivars	Nawożenie Fertilization	I pokos 1 st cut	II pokos 2 nd cut	III pokos 3 rd cut	Średnia Mean
Areda	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	8.38 ^{ef} 7.40 ^{cd}	7.50 ^e 6.30 ^c	5.45 ^{bc} 5.00 ^{ab}	21.33 ^d 18.70 ^c
Dala	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	8.43 ^{ef} 5.58 ^a	7.03 ^d 5.08 ^{ab}	5.68 ^c 4.75 ^a	21.14 ^d 15.41 ^a
Argona	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	7.85 ^d 6.53 ^a	7.60 ^e 5.88 ^a	6.45 ^d 5.25 ^{abc}	21.90 ^d 17.66 ^b
Maja	kontrola – control niedobór K – potassium deficiency	8.15 ^f 6.75 ^{bc}	7.25 ^a 4.50 ^b	5.95 ^e 4.13 ^a	21.35 ^d 15.38 ^b
Średnia dla odmiany – Mean for cultivars					
Areda		7.89 ^b	6.90 ^c	5.23 ^a	20.02 ^b
Dala		7.01 ^a	6.06 ^a	5.22 ^a	18.28 ^a
Argona		7.19 ^a	6.74 ^b	5.85 ^b	19.78 ^b
Maja		7.45 ^b	5.88 ^a	5.04 ^a	18.37 ^a
Średnia dla nawożenia – Mean for fertilization					
Kontrola – Control		8.20 ^b	7.35 ^b	5.88 ^b	21.43 ^b
Niedobór K – Potassium deficiency		6.57 ^a	5.44 ^a	4.78 ^a	16.79 ^a

Tabela 5
Table 5

Zależność między badanymi parametrami
Relationship between examined parameters in the study

Korelacja między: Correlation between:	Areda	Dala	Argona	Maja
Intensywnością fotosyntezy a indeksem SPAD Intensity of photosynthesis and index SPAD	0.9231**	- 0.5521	0.4529	-0.6337
Indeksem SPAD a plonem suchej masy Index SPAD and dry matter yield	0.8765**	- 0.5777	0.3675	- 0.7369*
Intensywnością fotosyntezy a plonem suchej masy Intensity of photosynthesis and dry matter yield	0.9705**	0.9710**	0.9923**	0.9788**
Intensywnością fotosyntezy a intensywnością transpiracji Intensity of photosynthesis and intensity of transpiration	- 0.9770**	- 0.9976**	- 0.9701**	- 0.9946**
Intensywnością transpiracji a plonem suchej masy Intensity of transpiration and dry matter yield	- 0.9497**	- 0.9822**	- 0.9704**	- 0.9821**
Indeksem SPAD a intensywnością transpiracji Index SPAD and intensity of transpiration	- 0.8690**	0.5634	- 0.3183	0.6798

** korelacja istotna na poziomie $\alpha=0,01$ – correlation significant at the level $\alpha=0.01$

* korelacja istotna na poziomie $\alpha=0,05$ – correlation significant at the level $\alpha=0.05$

Odmianą, która najsłabiej reagowała na deficyt potasu, była odmiana Areda kupkówki pospolitej, a plon suchej masy zmalał u niej o ok. 12%.

W badaniach stwierdzono istotne zależności między wszystkimi badanymi parametrami jedynie u odmiany Areda, natomiast u pozostałych stwierdzono tylko wysoce istotny dodatni wpływ intensywności fotosyntezy na plon suchej masy oraz ujemną zależność korelacyjną między fotosyntezą a transpiracją oraz transpiracją a plonowaniem badanych odmian (tab. 5). Wynika to z tego, że niedobór potasu w podłożu glebowym ogranicza proces fotosyntezy i plonowanie roślin, zwiększa zaś intensywność transpiracji. Istotną dodatnią zależność między intensywnością asymilacji CO_2 a transpiracją pary wodnej u takich roślin, jak babka zwyczajna i mniszek lekarski, wykazali STOLARKA i GREGORCZYK (2004). Natomiast dodatnią korelację między koncentracją chlorofilu a plonowaniem wykazali KOZŁOWSKI i in. (2001) u takich gatunków, jak kupkówka pospolita, kostrzewa trzcinowa, życica westerwoldzka i tymotka łąkowa, oraz OLSZEWSKA (2005) u kostrzewy łąkowej i tymotki łąkowej. Nie wykazano natomiast korelacji między tymi cechami u wiechliny łąkowej KOZŁOWSKI i in. (2003).

WNIOSKI

1. W badaniach wykazano istotne zróżnicowanie gatunkowe i odmianowe pod względem badanych cech. U życicy trwałej stwierdzono większą intensywność fotosyntezy i transpiracji oraz większe wartości SPAD niż u kupkówki pospolitej.
2. Niedobór potasu istotnie ograniczał intensywność fotosyntezy, poziom chlorofilu w liściach oraz plonowanie odmian żywicy trwałej i kupkówki pospolitej. Odmiany tetraploidalne silniej reagowały na jego niedobór i w większym stopniu ograniczały badane cechy niż odmiany diploidalne.
3. Pod wpływem deficytu potasu wzrastała intensywność transpiracji u wszystkich badanych odmian, przy czym odmiany tetraploidalne wyparowywały więcej wody z jednostki powierzchni liści niż odmiany diploidalne.
4. Odnotowane różnice odmianowe wskazują na dużą rolę doboru odmian do trudnych warunków uprawy. Odmienna Areda kupkówki pospolitej okazała się najlepiej dostosowana do warunków stresu żywieniowego.

PIŚMIENICTWO

- BEHBOUDIAN M. H., ANDERSON D. R. 1990. *Effects of potassium deficiency on water relation and photosynthesis of the tomato plants*. Plant Soil, 127: 137-139.
- CIECKO Z., WYSZKOWSKI M., ŻOŁNOWSKI A., ZABIELSKA J. 2000. *Wpływ nawożenia NPK, Mg i K na zawartość chlorofilu w liściach ziemniaka*. Biul. IHAR, 213: 131-136.
- FALKOWSKI M., KUKUŁKA I., KOZŁOWSKI S. 2000. *Właściwości chemiczne roślin łąkowych*. AR Poznań (wyd. II).
- GRZEBISZ W. 2004. *Potas w roślinie*. W: *Pierwiastki w środowisku. Potas*. J. Elementol., 9(4) Suppl.: 7-16.
- KOZŁOWSKI S., GOLIŃSKI P., GOLIŃSKA B. 2001. *Barwniki chlorofilowe jako wskaźniki wartości użytkowej gatunków i odmian traw*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 474: 215- 223.
- KOZŁOWSKI S., SZYMKOVIAK P., SWĘDZIŃSKI A. 2003. *Właściwości biologiczne i chemiczne Poa pratensis istotne w kreowaniu odmian hodowlanych użytkowanych pastwiskowo*. Łąkarstwo w Polsce, 6: 97- 110.
- NICZYPORUK A., JANKOWSKA-HUFLEJ T. 2001. *Zmiany zawartości potasu w runi i w glebie łąki trwałej w warunkach zróżnicowanego nawożenia*. Pam. Puł., 125: 85- 89.
- O'TOOLE J. C., TREHARNE K. J. 1980. *Effect of potassium nutrition on leaf anatomy and net photosynthesis of Phaseolus vulgaris L.* New Phytol., 84: 623- 630.
- OLSZEWSKA M. 2005. *Wpływ nawożenia azotem na parametry wymiany gazowej, indeks zieloności liści (SPAD) oraz plonowanie wybranych odmian tymotki łąkowej i kostrzewy łąkowej uprawianych na glebie mineralnej*. J. Elementol., 10(3): 561-569.
- OLSZEWSKI J. 2004. *Wpływ wybranych stresów abiotycznych i biotycznych na intensywność fotosyntezy i transpiracji, plonowanie oraz zdrowotność bobiku i groch siewnego*. Wyd. UWM w Olsztynie, Rozprawy i Monografie 85, ss.109.
- PSZCZOŁKOWSKA A., OLSZEWSKI J., PŁODZIEN K., ŁAPIŃSKI M., FORDOŃSKI G., ŻUK-GOŁASZEWSKA K. 2002. *Effect of mineral stress on productivity of selected genotypes of pea (*Pisum sativum L.*) and yellow lupin (*Lupinus luteus L.*)*. Electron. J. Pol. Agric. Univ., Vol. 5 Ser. Agronomy. www. ejpau.media.pl/series/volume5/issue2/agronomy/art.-07.html

- STARCK Z., CHOŁUJ D., NIEMYSKA B. 1995. *Fizjologiczne reakcje roślin na niekorzystne czynniki środowiska*. Wyd. SGGW, Warszawa.
- STOLARSKA A., GREGORCZYK A. 2004. *Asymilacja CO₂ na tle wybranych czynników środowiska atmosferycznego i zawartości Fe, Zn, Co w liściach babki zwyczajnej i mniszka lekarskiego*. Fol. Univ. Agric. Stetin., Agricul., 234 (93): 389-396.
- WOJNOWSKA T. 1973. *Zawartość chlorofili, karotenów i ksantofili oraz magnezu i wapnia w runie intensywnie nawożonego pastwiska*. ART w Olsztynie (praca doktorska).

Marzena Olszewska

**WPŁYW NIEDOBORU POTASU NA WSKA-NIKI WYMIANY GAZOWEJ,
INDEKS ZIELONOŚCI LIŚCI (SPAD) ORAZ PLONOWANIE ŻYCICY TRWAŁEJ
I KUPÓWKI POSPOLITEJ**

Slowa kluczowe: niedobór potasu, żywica trwała, kupkówka pospolita, fotosynteza, transpiracja, indeks zieloności liści (SPAD), plonowanie.

Abstrakt

W doświadczeniu szklarniowym badano intensywność fotosyntezy, transpiracji, indeks zieloności liści SPAD (Soil Plant Analysis Development) oraz plonowanie żywicy trwałej i kupkówki pospolitej uprawianych w warunkach niedoboru potasu w podłożu. Intensywność fotosyntezy i transpiracji mierzono przenośnym analizatorem gazowym LI-COR 6400, a indeks zieloności liści – optycznym chlorofilometrem Minolta SPAD-502. Plon suchej masy określono susząc zieloną masę w temp. 105°C do stałej wagi.

Stwierdzono, że niedobór potasu w glebie istotnie ograniczał intensywność fotosyntezy, poziom chlorofilu w liściach oraz plonowanie żywicy trwałej i kupkówki pospolitej. Odmiany tetraploidalne silniej reagowały na jego niedobór i w większym stopniu ograniczały badane parametry niż odmiany diploidalne. Pod wpływem deficytu potasu wzrastała intensywność transpiracji u wszystkich odmian, przy czym odmiany tetraploidalne zawierające więcej chlorofilu wyparowywały więcej wody z jednostki powierzchni liści niż odmiany diploidalne. Najbardziej odporna na niedobór potasu okazała się odmiana Areda kupkówki pospolitej, u której stwierdzono najmniejszy spadek intensywności fotosyntezy plonu suchej masy.

**THE EFFECT OF POTASSIUM DEFICIENCY ON GAS EXCHANGE PARAMETERS,
LEAF GREENNES INDEX (SPAD) AND YIELDING OF PERENNIAL RYEGRASS
AND ORCHARD GRASS**

Key words: potassium deficiency, perennial ryegrass, orchard grass, photosynthesis, transpiration, leaf greenness index (SPAD), yielding.

Abstract

The rate of photosynthesis, rate of transpiration and leaf greenness index (Soil Plant Analysis Development) of perennial ryegrass and orchard grass, grown under conditions of potassium deficien-

cy in the soil, were studied in a greenhouse experiment. Rates of photosynthesis and transpiration were measured with a LI-COR 6400 portable gas analyzer, and leaf greenness – with a SPAD 502 optical chlorophyll meter (Minolta). Dry matter yield was determined by drying the biomass collected at 105°C, to constant weight.

Potassium deficiency in the soil significantly limited the rate of photosynthesis, leaf greenness index, as well as yields of perennial ryegrass and orchard grass. Tetraploid varieties showed a stronger response to potassium deficiency, so changes in the above parameters were more pronounced in their case than in that of diploid varieties. Potassium deficiency caused an increase in the rate of transpiration in all varieties, but tetraploid varieties, which contain more chlorophyll, evaporated more water per leaf area unit than diploid varieties. The cultivar Areda of orchard grass showed the lowest decrease in photosynthesis rate and dry matter yield, and was found to be the most resistant to potassium deficiency.

Paweł Paśko, Zofia Zachwieja, Mirosław Krośniak

**ZAWARTOŚĆ MAGNEZU W DIETACH
STUDENTÓW WYDZIAŁU
FARMACEUTYCZNEGO
COLLEGIUM MEDICUM UJ W KRAKOWIE
W LATACH 2003 I 2004**

**Zakład Bromatologii Collegium Medicum
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie**

WSTĘP

Magnez jest niezbędnym makropierwiastkiem dla zachowania równowagi organizmu. Bardzo ważna jest jego odpowiednia ilość w organizmie. Powinna to zapewniać racjonalna, zbilansowana dieta. Pomimo iż teoretycznie zawartość magnezu w dietach jest wystarczająca, VORMANN (2003) sugeruje, że nie jest to ilość odpowiednia do przeciwdziałania wystąpieniu różnych schorzeń.

Powszechnie znane są skutki niedoboru magnezu, jednakże w ostatnich latach podkreśla się występowanie na tym tle zaburzeń rytmu serca (PIOTROWSKI, KALUS 2004, KOHNO i in. 2005), upośledzenie uwalniania i syntezy parathormonu i jego oddziaływanie na osteocyty i osteoblasty (KOKOT 2001). Dyskutowane jest również znaczenie niedoboru magnezu w powstawaniu nadciśnienia tętniczego (RYLANDER, ARNAUD 2004), cukrzycy typu II (GUERRERO-ROMERO, RODRIGUEZ-MORAN 2002, LOPEZ-RIDAURA i in. 2004) oraz osteoporozy (RUDE, GRUBER 2004) i kamicy nerkowej (KOKOT 2001).

Celem pracy była ocena zawartości magnezu w dietach studentów Wydziału Farmaceutycznego CMUJ w latach 2003 i 2004.

mgr farm. Paweł Paśko, Zakład Bromatologii Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego,
ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków.

MATERIAŁ I METODY

Dane o spożyciu magnezu przez studentów zebrano stosując metodę 24-godzinnego wywiadu żywieniowego przeprowadzonego w październiku 2003 i 2004 r. Badaniami objęto 245 studentów, w tym 129 osób w 2003 r. i 116 w 2004 r. Większość badanych stanowiły kobiety (205), grupa mężczyzn liczyła 40 osób.

Zawartość magnezu w posiłkach obliczano z użyciem programu „Dietetyk” (IŻŻ) z 2001 r. Baza danych tego programu oparta jest na „Tabelach wartości odżywczej produktów spożywczym” (KUNACHOWICZ i in. 1998). Ocenę ilościową oparto na gramaturach znajdujących się w programie „Dietetyk 2001” oraz na systemie miar zawartych w „Popularnych tabelach wartości odżywczych żywności” (PIEKARSKA i in. 1983). Program „Dietetyk” uwzględniał również straty technologiczne w ilości 10%. Wyniki porównano z zaleceniami dotyczącymi spożycia magnezu opracowanymi przez ZIEMIAŃSKIEGO i in. (1998). Wybrano wartości odpowiadające poziomowi bezpiecznego spożycia dla osób w wieku 19–25 lat, o umiarkowanej aktywności fizycznej (dla kobiet przyjęto wartość 280 mg/osobę/dobę, dla mężczyzn 350 mg/osobę/dobę). Dodatkowo wyliczono procent realizacji normy dla magnezu na poziomie bezpiecznym.

Analizę statystyczną wyników badań wykonano stosując pakiet procedur statystyczno-graficznych „STATISTICA 5,1 PL”. Dla badanych zmiennych sprawdzono typ rozkładu, stosując test Kołmogorowa-Smirnova i Chi-kwadrat. W celu porównania wartości średnich użyto testu t dla prób niezależnych i testu różnic między dwiema średnimi. Jako krytyczny poziom istotności przyjęto $p \leq 0,05$.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W tabeli 1 przedstawiono średnią zawartość magnezu, odchylenie standardowe, wartość minimalną i maksymalną w dietach studentów w 2003 i 2004 roku. Uwzględniono wszystkich badanych z podziałem na grupę kobiet i mężczyzn.

Średnia zawartość magnezu w dietach całej grupy studentów wyniosła w 2003 r. 282,1 mg/osobę/dobę, w 2004 r. – 252,2 mg/osobę/dobę. Z badań wynika, że różnica w ilości magnezu w dietach była istotna, co udowodniono statystycznie ($p=0,05$). Wyniki powyższe są zbieżne z danymi innych autorów (SKORKOWSKA-ZIELENIEWSKA 1980, OŁĘDKA i in. 2002, MARZEC, ZAREBA 2003), a także z danymi z innych krajów, jak: USA – 252 mg, Wielka Brytania – 250 mg, Niemcy – 235 mg (za ZDRÓJKOWSKĄ i in. 1996).

Analizując wyniki spożycia magnezu w zależności od płci, nie wykazano istotnych różnic. Doszło jednak do zmniejszenia średniej ilości tego pierwiastka w diecie kobiet z 265,0 mg/osobę/dobę w 2003 r. do 240,7 mg/osobę/dobę w 2004 r. Zawartość magnezu w całodziennych racjach pokarmowych kobiet stwierdzona przez MARCA i ZAREBĘ (2003) była zbliżona do wyników niniejszej pracy. W 2003 r. śred-

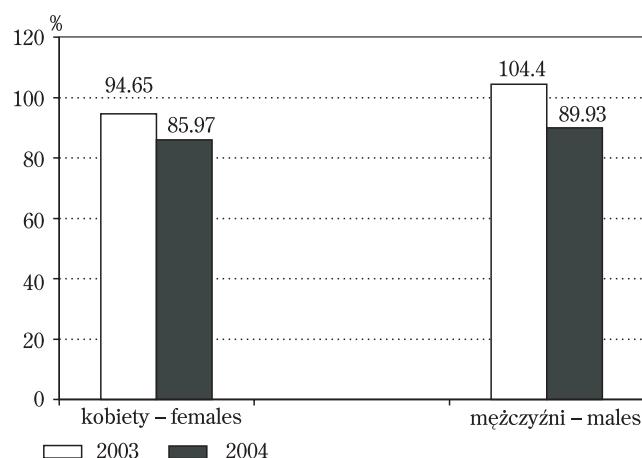
Tabela 1
Table 1

Zawartość magnezu w dietach studentów
Magnesium content in students' diets

Populacja – Population	Cała grupa All group		Kobiety Females		Mężczyźni Males	
	2003 n=129	2004 n=116	2003 n=107	2004 n=98	2003 n=22	2004 n=18
Zawartość magnezu (mg/osobę/dzień) – Magnesium in diet (mg/person/day)						
Średnia Mean	282.14	252.23	265.02	240.74	365.43	314.78
SD Standard deviation	125.23	113.05	115.19	109.97	140.91	112.01
Min.	53.1	84.37	82.98	84.37	53.1	120.69
Maks. Max	789.25	792.43	789.25	792.43	644.17	608.62

nia zawartość magnezu w diecie mężczyzn wyniosła 365,4 mg/osobę/dobę, natomiast w 2004 r. zmalała do 314,7 mg/osobę/dobę. W pracy MARCA i ZAREBY (2003) zauważalna była również tendencja do zmniejszania zawartości magnezu w diecie mężczyzn, wartości te (349 mg/osobę/dobę w 1998 r. i 324 mg/osobę/dobę w 2002) były zbliżone do wyników niniejszej pracy. Zaobserwowano również diety zawierające duże ilości magnezu, o ok. 2,5 razy przekraczające poziom bezpiecznego spożycia tego pierwiastka u kobiet i o ok. 1,8 u mężczyzn.

Procent realizacji normy spożycia magnezu w badanych dietach studentów przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Procent realizacji normy w spożyciu magnezu przez kobiety i mężczyzn
Fig. 1. Percentage of the required norm (females, males)

U kobiet w 2003 r. i 2004 realizacja normy dziennego spożycia była na poziomie odpowiednio 94,65% i 85,97%, natomiast u mężczyzn w 2003 r. – na poziomie 104,4%, podobnie jak w pracy OŁĘDKIEJ i in. (2002), zaś w 2004 r. zmniejszyła się do 89,93%.

WNIOSKI

1. Realizacja normy dziennego spożycia magnezu przez kobiety zmniejszyła się w 2004 r. w stosunku do 2003 r. z 94,65% do 85,97%, u mężczyzn zaś z 104,4% do 89,93%.
2. W dietach studentów, niezależnie od płci, stwierdzono istotne zmniejszenie zawartości magnezu w 2004 r. w porównaniu z 2003 r., co może być wynikiem zaprzestania dofinansowywania obiadów dla studentów Collegium Medicum przez Ministerstwo Zdrowia od roku akademickiego 2004/2005.

PIŚMIENNICTWO

- GUERRERO-ROMERO F., RODRIGUEZ-MORAN M. 2002. *Low serum magnesium levels and metabolic syndrome*. Acta Diabetol., 39(4): 209-13.
- KOHNO H., KOYANAGI T., KASEGAWA H., MIYAZAKI M. 2005. *Three-day magnesium administration prevents atrial fibrillation after coronary artery bypass grafting*. Ann. Thorac. Surg., 79(1): 117-26.
- KOKOT F. 2001. *Zaburzenia gospodarki wodno-elektrytolitowej i kwasowo-zasadowej*. PZWL, Warszawa.
- KUNACHOWICZ H., NADOLNA I., PRZYGODA B., IWANOW K. 1998. *Tabele wartości odżywczej produktów spożywczych*. IŻŻ, Warszawa.
- LOPEZ-RIDAURA R., WILLETT W.C., RIMM E.B., LIU S., STAMPFER M.J., MANSON J.E., HU F.B. 2004. *Magnesium intake and risk of type 2 diabetes in men and women*. Diabetes Care., 27(1): 134-40.
- MARZEC Z., ZAREBA S. 2003. *Ocena stanu odżywiania wybranymi biopierwiastkami dorosłych mieszkańców Lublina*. Bromat. Chem. Toksykol. Suplement, 36: 149-53.
- OŁĘDKA R., MOCZYDŁOWSKA I., ROGALSKA-NIEDŹWIEDŹ M. 2002. *Ocena ilościowa sposobu żywienia studentów Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej w roku akademickim 1999/2000*. Bromat. Chem. Toksykol., 35 (4): 315-22.
- PIEKARSKA J., SZCZYGIĘŁ A., ŁOŚ-KUCZERA M. 1983. *Popularne tabele wartości odżywczych żywności*. PZWL, Warszawa.
- POTROWSKI A.A., KALUS J.S. 2004. *Magnesium for the treatment and prevention of atrial tachyarrhythmias*. Pharmacotherapy, 24(7):879-95.
- RUDE R.K., GRUBER H.E. 2004. *Magnesium deficiency and osteoporosis: animal and human observations*. J. Nutr. Biochem., 15(12): 710-6.
- RYLANDER R., ARNAUD M.J. 2004. *Mineral water intake reduces blood pressure among subjects with low urinary magnesium and calcium levels*. BMC Public Health., 30 4(1): 56-62.
- SKORKOWSKA-ZIELENIEWSKA J. 1980. *Badania stanu odżywiania magnezem na tle innych współzależności metabolicznych*. Bromat. Chem. Toksykol., 13 (1): 1-6.
- VORMANN J. 2003. *Magnesium: nutrition and metabolism*. Mol. Aspects Med., 24(1-3): 27-37.

- ZDRÓJKOWSKA B., RUTKOWSKA U., SZPONAR L. 1996. *Magnez w profilaktyce zdrowotnej*. Żyw. Człow. Metab., 23 (3): 169-178.
- ZIEMIAŃSKI Ś., BUŁHAK-JACHYMCZYK B., BUDZYŃSKA-TOPOLOWSKA J. 1998. *Normy żywienia dla ludności w Polsce*. Nowa Med., 4: 1-28.

Paweł Paśko, Zofia Zachwieja, Mirosław Krośniak

**ZAWARTOŚĆ MAGNEZU W DIETACH STUDENTÓW WYDZIAŁU FARMACEUTYCZNEGO
COLLEGIUM MEDICUM UJ W KRAKOWIE W LATACH 2003 I 2004**

Słowa kluczowe: magnez, sposób żywienia, dieta, studenci.

Abstrakt

Magnez jest jednym z podstawowych składników mineralnych organizmu człowieka. Działa jako aktywator wielu enzymów oraz bierze udział w procesach warunkujących prawidłowe funkcjonowanie organizmu. Z tego względu niezmiernie ważne jest codzienne dostarczanie do organizmu odpowiednich ilości tego pierwiastka. Celem pracy była ocena zawartości magnezu w dietach studentów. Przeanalizowano 245 24-godzinnych wywiadów żywieniowych: 129 z października 2003 r. i 116 z października 2004 r. Porównano zawartość magnezu w dietach; średnia zawartość magnezu w 2003 r. wyniosła 282 mg, zaś w 2004 252 mg, i różnica ta była istotna statystycznie. Realizacja normy na magnez zmniejszyła się u kobiet z 94% (2003 r.) do 85% (2004 r.), u mężczyzn ze 104% (2003 r.) do 90% (2004 r.).

**MAGNESIUM CONTENT IN THE DIETS OF STUDENTS OF THE FACULTY
OF PHARMACY OF THE JAGIELLONIAN UNIVERSITY MEDICAL COLLEGE
IN CRACOW IN 2003 AND 2004**

Key words: magnesium, food intake, diet, student.

Abstract

Magnesium is one of the basic mineral components of the human body. It is an activator of many enzymes and it takes part in processes which condition the proper functioning of the body. For this reason it is very important to supply the body with appropriate amounts of the element on a daily basis. The objective of the study was to assess the magnesium content in students' diets and its intake by students. In total, 245 24-hour nutrition surveys were analysed: 129 from October 2003 and 116 from October 2004. The magnesium content in the diets was compared: the average magnesium content in 2003 was 282 mg, while in 2004 it was 252 mg, which is a statistically significant difference. The magnesium intake dropped in women from 94% (2003) to 85% (2004) and in men from 104% (2003) to 90% (2004) in comparison to the accepted daily norm (100%).

**Krzysztof Pulikowski, Stanisław Kostrzewska, Julian Paluch,
Szymon Szewrański**

STEŻENIE I ŁADUNEK MAGNEZU ORAZ WAPNIA W ODCIEKACH DRENARSKICH

**Instytut Kształtowania i Ochrony Środowiska
Akademia Rolnicza we Wrocławiu**

WSTĘP

Woda stanowi jeden z najlepszych i najbardziej rozpowszechnionych rozpuszczalników w środowisku. Przemieszczanie się wody przez profil glebowy powoduje uruchamianie (wymywanie) z niego różnorodnych substancji w niej rozpuszczalnych. Główną masę stanowią makroelementy (szczególnie wapń) niezbędne do prawidłowego rozwoju roślin. Woda jest koniecznym czynnikiem umożliwiającym roślinom pobieranie składników pokarmowych wymaganych do prawidłowego rozwoju. Jeżeli występuje w nadmiarze, obniża zasobność gleby, ponieważ jej odprowadzaniu nieroziłącznie towarzyszy odpływ składników nawozowych. Wyjątek stanowi przemywanie profilu glebowego, np. w celu zmniejszenia zasolenia gleby (KELLENERS i in. 2000), usunięcia substancji toksycznych.

Magnez wchodzi w skład chlorofilu oraz odgrywa rolę aktywatora w wielu reakcjach enzymatycznych. Stanowi od 0,06 do 1,2% (1 800 – 36 000 kg Mg \cdot ha $^{-1}$) ogólnej masy gleby. Jony magnezu są znacznie łatwiej wymywane z profilu glebowego niż jony wapnia, ponieważ mogą być wypierane z kompleksu sorpcyjnego przez jony H $^{+}$, szczególnie na glebach lekkich (DOBRAŃSKI, ZAWADZKI 1981). Rośliny pobierają z plonem rocznie od 10 do 40 kg MgO \cdot ha $^{-1}$ (6-24 kg Mg \cdot ha $^{-1}$) (CZUBA 1996).

dr hab. inż. Krzysztof Pulikowski, Instytut Kształtowania i Ochrony Środowiska, Akademia Rolnicza, pl. Grunwaldzki 24, 50 - 363 Wrocław, e-mail: pulik@miks.ar.wroc.pl
W pracy wykorzystano wyniki badań wykonanych w ramach projektów badawczych nr 5 P06H 006 11 oraz 5 P06H 045 17 finansowanych przez komitet Badań Naukowych

Wapń jest pobierany przez rośliny w postaci jonu Ca^{++} . W roślinie inkrustuje on błony komórkowe, wpływa na odkładanie szczawianów i regulację gospodarki wodnej oraz przebieg procesów metabolicznych. W glebach zawartość wapnia wynosi od 0,07 do 3,6% (2100–108 000 kg $\text{Ca} \cdot \text{ha}^{-1}$), sprzyja on również tworzeniu się struktury gruzełkowej, ponieważ powoduje koagulację koloidów glebowych (DOBRAŃSKI, ZAWADZKI 1981).

Celem pracy jest ocena zawartości magnezu i wapnia w odciekach drenarskich oraz wyznaczenie ilości tych składników wynoszących wraz z odpływem drenarskim na wybranych obiektach doświadczalnych położonych na Dolnym Śląsku.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Pomiary ilości wód odprowadzanych systemami drenarskim i zawartości w nich magnezu oraz wapnia prowadzono w latach hydrologicznych 1996/1997–2001/2002 na trzech zróżnicowanych, pod względem fizjograficznym i meteorologicznym, obiektach położonych na Dolnym Śląsku.

Obiekt w Bogaczowicach jest położony na pograniczu Pogórza Bolkowsko-Wałbrzyskiego i Górz Wałbrzyskich. Stanowią go zdrenowane w 1990 r. grunty orne o łącznej powierzchni 14,47 ha, podzielonej na 5 działów drenarskich o powierzchni od 1,08 do 8,85 ha. Na tym obiekcie występują gleby pseudobelico-wie, na ogół o składzie granulometrycznym glin średnich i ciężkich z dużą zawartością szkieletu. Kolejny obiekt badawczy – Henrykowice jest położony w dolinie Baryczy. Badaniami objęto trzy działy drenarskie o łącznej powierzchni 2,7 ha (powierzchnia poszczególnych działów wynosi od 0,73 do 1,13 ha). Gleby obiektu w Henrykowicach zaliczają się do zespołu nadbaryckiego. Są to gleby bardzo lekkie i lekkie wytworzone z piasków gliniastych i pylastycznych oraz z gliny średniej w głębszych warstwach. Poniżej poziomu założenia rurociągów drenarskich stwierdzano również obecność ilów. Trzeci obiekt jest położony w miejscowości Szewce na Nizinie Śląskiej. Obejmuje on grunty orne, które są odwadniane za pomocą drenowania o łącznej powierzchni 39,8 ha, podzielonej na 4 działy drenarskie o powierzchni od 7,65 do 14,71 ha. Na obiekcie występują gleby brunatne o składzie granulometrycznym glin lekkich i średnich, a także gliny ciężkie i niewielkie ilości dobrze rozłożonych torfów (PULIKOWSKI 2004).

Zakres badań był identyczny na wszystkich obiektach. Pomiary ilości odcieków drenarskich wykonywano metodą naczynia podstawionego; w zależności od wielkości odpływu stosowano naczynia o pojemności od 0,5 dm³ do 4,0 dm³, a przy szczególnie dużych odpływach 10 dm³. Wodę do analiz chemicznych pobierano bezpośrednio z naczynia służącego do pomiaru objętości odpływu, 1-2 razy w miesiącu w okresie występowania odpływów. W przypadku obiektu położonego w Bogaczowicach praktycznie przez cały rok.

Oznaczenia zawartości magnezu i wapnia wykonano metodą „wersenianową” (HERMANOWICZ i in. 1999) w Laboratorium Wód i Ścieków Instytutu Kształtowania i Ochrony Środowiska Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Stężenia ww. pierwiast-

ków dla całego obiektu wyliczono jako średnią ze wszystkich analiz dla wszystkich działań danego obiektu.

Do wyznaczenia dobowego ładunku magnezu i wapnia wynoszonego przez systemy drenarskie wykorzystano codzienne pomiary odpływów oraz wyniki analiz ich zawartości w odciekach drenarskich. W związku z tym, że analizy chemiczne wykonywano 1–2 razy w miesiącu, dla okresów między kolejnymi terminami, w których pobrano próbki, dokonano interpolacji liniowej. W celu wyznaczenia sumarycznego ładunku \bar{L} odpływającego w okresie roku hydrologicznego z powierzchni 1 ha poszczególnych działów zsumowano ładunki dobowe w czasie od 1 listopada do 31 października roku następnego (PULIKOWSKI 2004):

$$\bar{L} = \sum_{t=1}^{t=365(366)} (\bar{Q}_t \cdot C_t^I),$$

gdzie:

\bar{Q}_t – średnia dobowa wielkość przepływu, $\text{dm}^3 \cdot \text{doba}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$;

C_t^I – średnia dobowa wartość stężenia danego składnika z okresu między wykonaniem 2 kolejnych analiz wyznaczona za pomocą interpolacji liniowej, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$;

t – kolejne doby.

Po obliczeniu rocznego ładunku magnezu i wapnia odpływającego z powierzchni 1 ha każdego działu, obliczono średni ładunek tych składników wynoszący z 1 ha obiektu w okresie roku hydrologicznego.

WYNIKI I DYSKUSJA

Roczną sumą opadów z wielolecia dla Bogaczowic wynosi 655 mm. W okresie badań występowały znacznie wyższe opady, nawet 1 044 mm (tab. 1). Największą dobową sumę opadów zanotowano 31 sierpnia 2002 r. (179 mm), również miesięczna suma opadów w tym miesiącu była rekordowo wysoka – 348 mm. Dla obiektu położonego w Henrykowicach średni opad z wielolecia wynosi 563 mm. W okresie dwóch lat badań opady roczne przewyższały średnią wieloletnią. Rekordowo wysokie opady zanotowano w lipcu 1997 r. (220 mm), jednakże z powodu bardzo niskich opadów w miesiącach zimowych suma roczna była nieznacznie wyższa od wartości wieloletniej, i wynosiła 573 mm (tab. 1). Nieco inaczej układały się roczne sumy opadów na trzecim obiekcie. W Szewcach, w pierwszym roku badań, wystąpiły niższe opady w porównaniu ze średnią wieloletnią wynoszącą w tym przypadku 587 mm, natomiast następny rok był bardzo mokry, a w ostatnim wystąpiły opady zbliżone do średniej wieloletniej (tab. 1). Średnie opady dla całych okresów badawczych, na wszystkich obiektach, były znacznie wyższe od średnich z wielolecia.

Tabela 1
Table 1

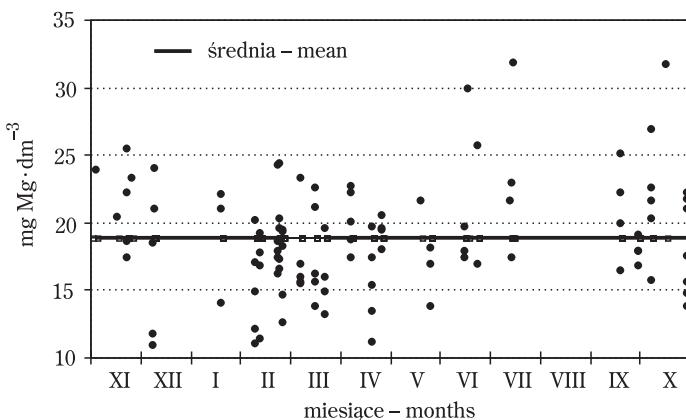
Maksymalny dobowy odpływ jednostkowy (q_{\max}), wskaźnik odpływu (H),
suma opadów (P) i współczynnik odpływu (α) wg PUŁIKOWSKIEGO (2004)
The maximum daily runoff yield (q_{\max}), runoff depth (H), total precipitation (P)
and runoff coefficient (α) acc. PUŁIKOWSKI (2004)

Obiekt Object	Lata Years	q_{\max} ($\text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{ha}^{-1}$)	H (mm)	P (mm)	$\alpha = \frac{H}{P}$ (%)
Bogaczowice	1999/2000	0.98	158	738	21
	2000/2001	2.83	243	874	28
	2001/2002	3.83	156	1 044	15
	średnio mean	–	186	885	21
Henrykowice	1996/1997	0.81	69	573	12
	1997/1998	0.26	104	616	17
	średnio mean	–	86	595	15
Szewce	1999/2000	0.82	26	562	4.6
	2000/2001	2.02	40	714	5.6
	2001/2002	0.72	86	586	15
	średnio mean	–	51	621	8.4

Prawie we wszystkich latach średnia roczna temperatura powietrza na trzech obiektach przewyższała średnią wieloletnią, nawet o $1,8^{\circ}\text{C}$ – rok 1999/2000 w Szewcach. Wyjątek stanowił rok 1996/1997 w Henrykowicach, wtedy średnia roczna temperatura była niższa od wartości wieloletniej zaledwie o $0,1^{\circ}\text{C}$.

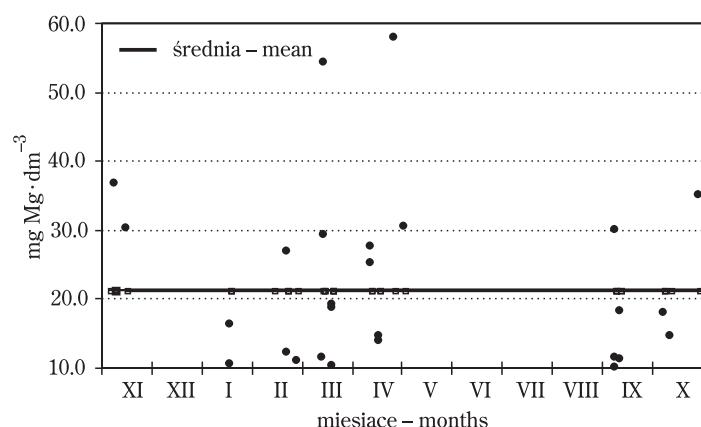
Zawartość magnezu w wodach drenarskich pochodzących z trzech różnych obiektów była zbliżona, mimo bardzo różnych typów gleb i zdecydowanie różniących się rocznych sum opadów. Średnia zawartość magnezu wynosiła od $18,9 \text{ mg Mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ na obiekcie w Bogaczowicach do $21,6 \text{ mg Mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w Szewcach. Również zakres zmienności stężenia był podobny na wszystkich obiektach – od kilku do ponad $30 \text{ mg Mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (rys. 1, 2, 3), wyjątek stanowił jeden wynik ($58,1 \text{ mg Mg} \cdot \text{dm}^{-3}$), uzyskany na obiekcie w Henrykowicach, który można uznać za przypadkowy. Średnie stężenia magnezu na obiektach Dolnego Śląska są ok. 2-krotnie wyższe od uzyskanych na Równinie Sępopolskiej, gdzie występują gleby zasobne w ten pierwiastek (SZYMCZYK, CYMIES 2005). Znacznie więcej (ok. $15 \text{ mg Mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) magnezu zawierały odcieki drenarskie odprowadzane do starorzecza Łyny (KOBUS, GLIŃSKA-LEWCZUK 2005).

Średnie stężenie wapnia w odciekach drenarskich wykazywało znacznie większe zróżnicowanie w zależności od obiektu – od $52 \text{ mg Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$ na obiekcie



Rys. 1. Stężenie magnezu w odciekach drenarskich na obiekcie w Bogaczowicach

Fig. 1. Magnesium concentration in drainage water at Bogaczowice study site

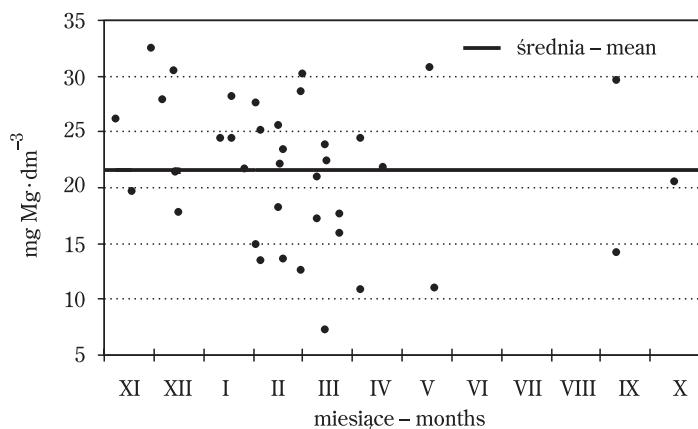


Rys.. 2. Stężenie magnezu w odciekach drenarskich na obiekcie w Henrykowicach

Fig. 2. Magnesium concentration in drainage water at Henrykowice study site

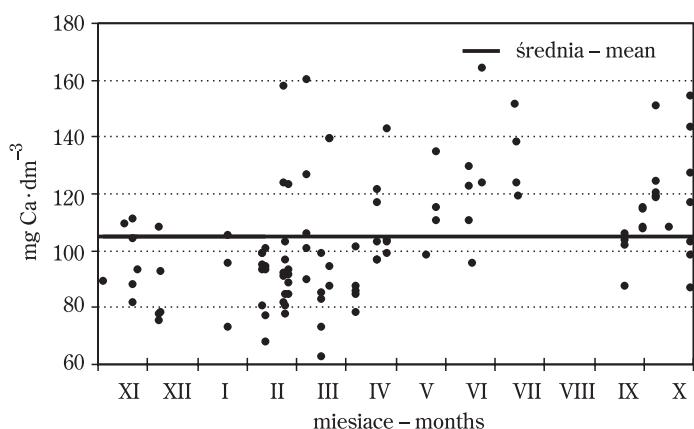
w Henrykowicach do $169 \text{ mg Ca} \cdot \text{dm}^{-3}$ na obiekcie w Szewcach (rys. 4, 5, 6). Niska zawartość wapnia w wodzie odprowadzanej siecią drenarską na obiekcie w Henrykowicach jest, najprawdopodobniej, związana z małą zawartością tego pierwiastka w występujących tam glebach. Średnia zawartość wapnia na obiekcie w Bogaczowicach była zbliżona do wyników uzyskiwanych na innych obiektach (SZYMCZYK, CYMES 2005).

Stosunek średniego stężenia wapnia do magnezu zmieniał się w bardzo szerokich granicach – od 2,4 do 7,6; może to świadczyć, że intensywność wymywania wapnia w znacznym stopniu zależy od rodzaju gleb. Analiza samych stężeń jest niewystarczająca, ponieważ ilość odprowadzanej wody z obiektu w Bogaczowicach była ponad 3-krotnie większa niż na obiekcie w Szewcach (tab. 1).



Rys.. 3. Stężenie magnezu w odciekach drenarskich na obiekcie w Szewcach

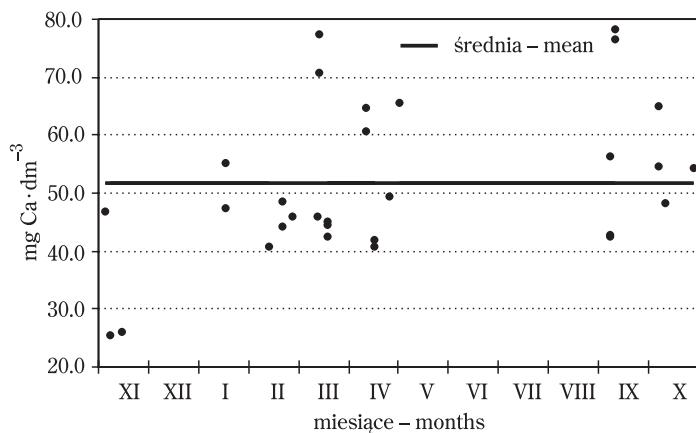
Fig. 3. Magnesium concentration in drainage water at Szewce study site



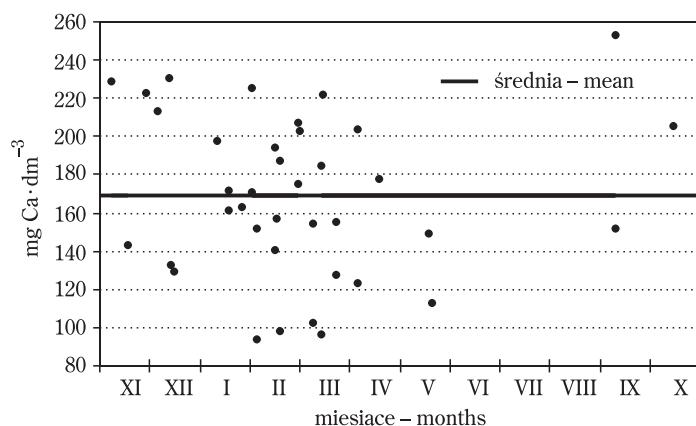
Rys. .4. Stężenie wapnia w odciekach drenarskich na obiekcie w Bogaczowicach

Fig. 4. Calcium concentration in drainage water at Bogaczowice study site

W celu wyznaczenia ilości magnezu i wapnia, o jakie zubażana jest gleba w wyniku odwodnienia za pomocą sieci drenarskiej, wyznaczono ładunki tych składników odpływające z obiektów w poszczególnych latach okresu badawczego (tab. 2, 3). Ilość wynoszonego magnezu w okresie roku hydrologicznego była bardzo zróżnicowana – od 5,4 do 45,6 kg Mg·ha⁻¹·rok⁻¹. Ilość odprowadzanego magnezu jest podobna do wartości prezentowanych w literaturze (TERELAK, PONDEL 1990, SZYMČZYK, CYMĘS 2005), jedynie wartości uzyskane dla obiektu w Bogaczowicach można uznać za wysokie, ale wynika to bezpośrednio z ilości wody odprowadzanej z tego obiektu. Analizując wartości uzyskane dla poszczególnych obiektów w kolejnych latach badawczych oraz średnie dla całych obiektów, stwier-



Rys.. 5. Stężenie wapnia w odciekach drenarskich na obiekcie w Henrykowicach
Fig. 5. Calcium concentration in drainage water at Henrykowice study site



Rys.. 6. Stężenie wapnia w odciekach drenarskich na obiekcie w Szewcach
Fig. 6. Calcium concentration in drainage water at Szewce study site

dzono bezpośredni związek między ładunkiem odprowadzanego magnezu a wielkością wskaźnika odpływu. Potwierdza to tezę, że ładunek odprowadzany siecią drenarską zależy od ilości odpływającej wody, a udział stężenia jest drugorzędny. Uzyskane wyniki nie potwierdzają bezpośredniej zależności ładunku od wysokości opadów, jaką uzyskali SZYMCZYK i CYMES (2005), ponieważ o ilości odprowadzanej wody (ładunku) decyduje opad nie tylko w danym roku, ale również poprzedzającym (PULIKOWSKI 2004). Na Równinie Sępopolskiej rok bardzo wilgotny był poprzedzony rokiem wilgotnym, natomiast na Dolnym Śląsku – średnio suchym lub normalnym.

Tabela 2

Miesięczny i roczny ładunek magnazu wynoszonego wraz z odpływem drenarskim ($\text{kg Mg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$)
The monthly and annual magnesium load in drainage runoff ($\text{kg Mg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$)

Tabela 3
Table 3

Miesięczny i roczny ładunek wapnia wynoszonego wraz z odpływem drenarskim ($\text{kg Ca} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$)
The monthly and annual calcium load in drainage runoff ($\text{kg Ca} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{year}^{-1}$)

Objekt Object	Lata Years	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	Rok Year
Bogaczowice	1999/2000	0.8	1.7	0.0	48.9	56.0	5.2	0.3	0.3	10.8	6.5	6.2	0.6	134.8
	2000/2001	0.5	0.7	1.4	10.9	65.9	36.6	4.7	10.9	95.8	30.4	17.7	8.2	282.5
	2001/2002	6.7	6.1	45.2	18.8	111.3	7.0	3.7	3.2	1.2	36.3	19.8	12.4	158.9
	średnio mean	2.7	2.8	15.5	26.2	44.4	16.3	2.9	4.8	35.9	24.4	14.6	7.1	192.1
Henrykowice	1996/1997	0.3	0.0	0.0	1.3	1.0	0.3	0.0	0.0	12.0	10.7	6.3	2.0	34.2
	1997/1998	2.3	5.3	10.3	9.0	14.7	3.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	13.3	59.9
	średnio mean	1.3	2.7	5.2	4.7	8.0	2.4	0.2	0.0	6.0	5.4	3.8	7.7	47.1
	1999/2000	0.1	0.1	2.0	15.0	18.4	5.6	0.2	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	41.6
Szewce	2000/2001	0.0	0.2	0.8	1.7	3.4	23.2	13.2	1.5	0.0	0.7	2.0	23.4	70.1
	2001/2002	12.0	3.0	4.6	27.4	56.2	28.8	2.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.2	135.0
	średnio mean	4.0	1.1	2.5	14.7	26.0	19.2	5.3	0.6	0.1	0.2	0.7	7.9	82.2

Wapń jest pierwiastkiem, który decyduje o ogólnej masie makroelementów wynoszonych z terenów użytkowanych rolniczo. Niewielkie ilości tego składnika odpływały z obiektu w Henrykowicach, gdzie zawartość wapnia w wodach drenarskich była 2-3-krotnie niższa niż na dwóch pozostałych obiektach, i wyjątkowo to stężenie zdecydowało o wielkości ładunku. Zdecydowanie najwięcej wapnia odpłyneło z obiektu w Bogaczowicach, średnio $192,1 \text{ kg Ca} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, a maksymalny ładunek wykazano w roku 2000/2001, i wyniósł on aż $282,5 \text{ kg Ca} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ (tab. 3). Średnie zużycie nawozów wapniowych w okresie objętym badaniami wynosiło w Polsce zaledwie ok. 94 kg czystego składnika na 1 ha (*Ochrona Środowiska* 2004), więc było ponad 2-krotnie mniejsze niż ilość tego składnika odpływającego siecią drenarską w warunkach podgórskich. Również wysokie ładunki wapnia, przekraczające $200 \text{ kg Ca} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, uzyskali SZYMCZYK i CYMES (2005).

WNIOSKI

1. Zawartość magnezu w odciekach drenarskich zmienia się w niewielkich granicach, natomiast stężenie wapnia wykazuje znaczne zróżnicowanie, nawet wartości średnie dla poszczególnych obiektów różnią się 2-3-krotnie. Stężenie magnezu w odciekach drenarskich nie wykazuje związku z rodzajem gleb.

2. Wraz z odciekami drenarskimi odpływa z gleby od 10,7 do $34,4 \text{ kg Mg} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$ oraz od 47,1 do $192,1 \text{ kg Ca} \cdot \text{ha}^{-1} \cdot \text{rok}^{-1}$, a o wielkości strat tych makroelementów decyduje, w głównej mierze, ilość wody odprowadzanej siecią drenarską.

3. Gleby intensywnie odwadniane są narażone na duże straty magnezu i wapnia. W celu zachowania w nich niezbędnej zawartości tych makroelementów, ich odczynu oraz pożądanych właściwości mechanicznych, wymagają wyższego nawożenia tymi składnikami.

PIŚMIENNICTWO

- CZUBA R. (red.) 1996. *Nawożenie mineralne roślin uprawnych*. Zakłady Chemiczne „Police” S.A., Police, ss. 413.
- DOBROZAŃSKI B. (red), ZAWADZKI S. (red.). 1981. *Gleboznawstwo*. PWRiL, Warszawa, ss. 613.
- HERMANOWICZ W., DOJLDO J., DOŻAŃSKA W., KOZIOROWSKI B., ZERBE J. 1999. *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*. Arkady, Warszawa, ss. 555.
- KELLENERS T.J., KAMRA S.K., JHORAR R.K. 2000. *Prediction of long term drainage water salinity of pipe drains*. J. Hydrol., 234: 249-236.
- KOBUS Sz. GLIŃSKA-LEWCZUK K. 2005. *Wpływ użytkowania doliny rzeczonej na migrację składników mineralnych na przykładzie środkowej Łyny. Cz. II. Wapń i magnez*. Inż. Ekol., 12: 39-40.
- Ochrona Środowiska* 2004. GUS. www.stat.gov.pl

- PULIKOWSKI K. 2004. Zanieczyszczenia obszarowe w małych zlewniach rolniczych. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, ser. Rozpr. CCXI, 479: 137.
- SZYMČÝK S., CYMÉS I. 2005. Wpływ ilości opadów i sposobu użytkowania terenu na odpływ sodu, wapnia i magnezu siecią drenarską z gleb ciężkich. J. Elementol., 10(2): 395:401.
- TERELAK H., PONDEL H. 1990. Wpływ nawozowej chemizacji rolnictwa na wymywanie składników mineralnych z gleb okolic Puław. W: Ochrona wód przed wpływem zanieczyszczeń obszarowych. Mat. Sem. 27, Falenty, ss. 131-141.

Krzysztof Pulikowski, Stanisław Kostrzewska, Julian Paluch, Szymon Szewrański

STEŻENIE I ŁADUNEK MAGNEZU ORAZ WAPNIA W ODCIEKACH DRENARSKICH

Słowa kluczowe: magnez, wapń, stężenie, ładunek, drenowanie.

Abstrakt

W pracy przedstawiono wyniki badań zawartości magnezu i wapnia w odciekach drenarskich. Stężenie magnezu zmienia się w niewielkich granicach, natomiast wapnia wykazuje znaczne zróżnicowanie, nawet wartości średnie dla poszczególnych obiektów różnią się 2-3-krotnie.

Wraz z odciekami drenarskimi z gleby odpływa od 10,7 do 34,4 kg Mg·ha⁻¹·rok⁻¹ oraz od 47,1 do 192,1 kg Ca·ha⁻¹·rok⁻¹, a o wielkości strat tych makroelementów w głównej mierze decyduje ilość wody odprowadzanej siecią drenarską. Gleby intensywnie odwadniane są narażone na duże straty magnezu i wapnia, w związku z tym wymagają wyższego nawożenia tymi składnikami.

CONCENTRATION AND LOAD OF MAGNESIUM AND CALCIUM IN DRAINAGE WATERS

Key words: magnesium, calcium, concentration, load, draining.

Abstract

Research results on magnesium and calcium contents in drainage waters are presented in this paper. Magnesium concentration varied within a small range. Regarding calcium, there was more diversity – the mean concentration values, recorded at the study sites, differed 2- to 3-fold.

Every year, between 10.7 to 34.4 kg of Mg·ha⁻¹ as well as 47.1 to 192.1 kg of Ca·ha⁻¹ leach from soils. Loss of macroelements is determined by amounts of waters transported within a drainage system. Soils intensively drained are vulnerable to magnesium and calcium loss, so consequently they need higher rates of Mg and Ca fertilizers.

**Małgorzata Skwierawska, Bolesław Zawadzki,
Lucyna Zawartka**

WPŁYW RÓŻNYCH DAWEK I FORM SIARKI NA ZAWARTOŚĆ MAGNEZU W GLEBIE I ROŚLINACH

**Katedra Chemii Rolnej i Ochrony Środowiska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie**

WSTĘP

Zawartość przyswajalnego magnezu w glebie – oprócz odczynu, zasobności w fosfor i potas – świadczy o stanie żywotności gleby. W ostatnich latach zaobserwowano znaczną poprawę stanu zasobności gleb w przyswajalny magnez. Gleby o bardzo wysokiej zawartości magnezu mogą być narażone na znaczne straty tego pierwiastka na skutek wymywania (LIPiŃSKI 2005). Nadmierne nawożenie mineralne intensyfikuje proces wypłukiwania magnezu z gleby, a wskutek zwiększenia plonów roślin powoduje zubożenie gleby w ten składnik (RUSZKOWSKA i in. 1993, CHWIL 2000). W szczególności ujawnia się to na glebach lekkich i zatkanych (CZUBA 1995).

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu nawożenia różnymi dawkami siarki siarczanowej i elementarnej na zawartość przyswajalnego magnezu w glebie, w dwóch poziomach (0–40 i 40–80 cm). Dodatkowo badano wpływ nawożenia siarką na zawartość oraz pobranie magnezu przez rośliny: kapustę, cebulę i jęczmień jary, w dwóch fazach rozwoju. Przedstawione wyniki są częścią kompleksowych badań dotyczących wpływu siarki na środowisko glebowe oraz roślinę (SKWIERAWSKA 2005, ZAWADZKI 2005)

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

W latach 2000–2002 przeprowadzono w Byszałdzie, w okolicy Lubawy, 3-letnie doświadczenie polowe. W celu wyeliminowania antropopresji eksperyment był zlokalizowany w znacznej odległości od źródeł emitujących związki siarki. Eksperyment założono na glebie brunatnej, kwaśnej, o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego. W glebie wyjściowej wykazano: pH_(KCl)=5,30, azot mineralny – 24,0, siarka siarczanowa – 4,10, przyswajalny fosfor – 34,5, magnez – 26,13 i potas – 110,0 mg·kg⁻¹ gleby. Doświadczenie stałe założono metodą losowanych bloków. Obejmowało ono 8 obiektów nawozowych w 4 powtórzeniach: 1) 0; 2) NPK; 3) NPK + S₁-SO₄; 4) NPK + S₂-SO₄; 5) NPK + S₃-SO₄; 6) NPK + S₁-S⁰; 7) NPK + S₂ - S⁰; 8) NPK + S₃ - S⁰.

Corocne dawki siarki siarczanowej (S-SO₄) i elementarnej (S-S⁰) wynosiły: S₁ – 40, S₂ – 80 i S₃ – 120 kg·ha⁻¹. Dawki nawozów NPK zależały od gatunku uprawianej rośliny oraz zasobności gleby.

Tabela 1
Table 1

Dawki NPK zastosowane w doświadczeniu
Applied doses of NPK in the experiment

Roślina – Plant	Rok – Year	(kg·ha ⁻¹)		
		N	P	K
Kapusta głowiasta – Cabbage	2000	200.0	52.5	180.0
Cebula zwyczajna – Onion	2001	160.0	60.0	183.0
Jęczmień jary – Spring barley	2002	90.0	80.0	111.0

Zastosowano następujące nawozy: azot – saletra amonowa lub siarczan amonu, fosfor – superfosfat potrójny, potas – sól potasowa 60% lub siarczan potasu, siarka – siarczan potasu i uzupełniająco siarczan amonu, a także siarka elementarna na obiektach z tą formą siarki.

Roślinami testowanymi były kolejno: kapusta głowiasta (*Brassica oleracea* var. *capitata alba*) – odmiana średnio późna – „Sława z Enhuizen”, cebula zwyczajna (*Allium cepa* var. *cepa*) – odmiana „Wolska” i jęczmień jary (*Hordeum sativum* var. *nutans*) – odmiana „Rodion”. Powierzchnia poletka wynosiła 70 m², każde z poletek podzielono na dwie części po 35 m². Z jednej części pobierano całe rośliny w fazie juwenilnej, natomiast z drugiej w fazie dojrzałości konsumpcyjnej. Poletka do zbioru wynosiły: dla kapusty głowiastej 21,95 m², cebuli zwyczajnej – 23,75 m² i jęczmienia jarego – 3 0,60 m².

Próbki kapusty głowiastej pobrano w fazie zawiazywania główek (26.06.2000) oraz w fazie dojrzałości konsumpcyjnej (05.10.2000), próbki cebuli zwyczajnej – w fazie formowania cebuli (17.07.2001) i w fazie dojrzałości konsumpcyjnej (10.10.2001), natomiast próbki jęczmienia jarego – w fazie kłoszenia

(24.06.2002) oraz w pełnej dojrzałości technologicznej rośliny (09.08.2002). W tabeli przyjęto umowne oznaczenia dla roślin: faza juwenilna – A, faza dojrzałości pełnej – B. Plony roślin z każdego poletka zważono i doprowadzono do powietrznie suchej masy. Próbki roślinne wysuszono, zmielono, zmineralizowano i oznaczono w nich magnez metodą absorpcyjną spektrometrii atomowej. Pobranie składników liczono na podstawie średnich zawartości w suchej masie roślin i średniego plonu z poszczególnych obiektów (ZAWADZKI 2005).

Próbki glebowe pobierano z każdego poletka, z warstwy 0-40 cm i 40-80 cm przed założeniem doświadczenia, a także po zbiorze każdej rośliny i przed siewem następnej. Wyjątek stanowił 2001 r., okres wiosenny, bowiem ze względu na długotrwałe opady atmosferyczne próbki glebowe pobrano tylko z poziomu 0-40 cm. Powietrznie suchą glebę przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W tak przygotowanych próbach glebowych oznaczono zawartość przyswajalnego magnezu w glebie, w wyciągu Schachtschabela, metodą absorpcyjną spektrometrii atomowej.

Wyniki analiz chemicznych gleby i rośliny opracowano statystycznie metodą analizy wariancji dla doświadczeń dwuczynnikowych, w układzie losowanych bloków, przyjmując jako czynnik *a* formę siarki, zaś jako czynnik *b* – dawkę siarki.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

W 3-letnim doświadczeniu polowym badano wpływ nawożenia wzrastającymi dawkami siarki siarczanowej i elementarnej na zmiany zawartości przyswajalnego magnezu w glebie, w dwóch poziomach 0–40 i 40–80 cm.

Jesienią po zbiorze kapusty zawartość przyswajalnego magnezu w glebie (0–40 cm) kształtowała się od 23,66 do 33,13 mg·kg⁻¹ gleby (tab. 2). W porównaniu z glebą wyjściową (26,13 mg·kg⁻¹ gleby), zawartość przyswajalnego magnezu na ogół wzrosła. Wyjątek stanowiły obiekty, na których zastosowano 120 kg·ha⁻¹ S-SO₄ oraz 80 i 120 kg·ha⁻¹ S-S⁰. Zastosowanie formy siarczanowej spowodowało zwiększenie zawartości przyswajalnego magnezu w glebie w odniesieniu do formy elementarnej. Wraz ze zwiększaniem dawki siarki, niezależnie od formy, nastąpiło zmniejszanie zawartości omawianego składnika w glebie, co mogło być spowodowane zwiększym pobraniem magnezu przez rośliny (rys. 1) i możliwością migracji w głębsze warstwy gleby (tab. 3). Na możliwość migracji przyswajalnego magnezu pod wpływem zasiarczenia wskazuje również KIEPUL (1999).

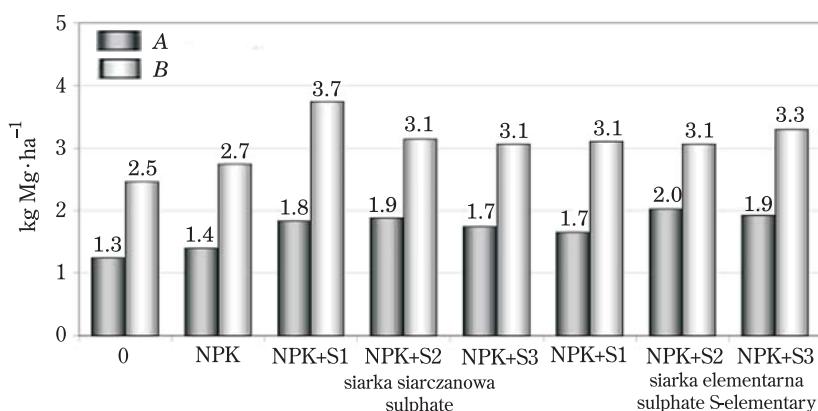
W poziomie gleby 40-80 cm zawartość przyswajalnego magnezu wała się od 22,13 do 41,16 mg·kg⁻¹ gleby (tab. 3). Zastosowane formy siarki nie miały większego wpływu na zawartość magnezu w tym poziomie gleby. W obiektach z siarką było na ogół mniej przyswajalnego magnezu w porównaniu z obiektem nawożonym NPK. Wyjątek stanowił obiekt nawożony 40 kg S-S⁰·ha⁻¹. W obu poziomach gleby dawki 120 kg S·ha⁻¹ spowodowały zmniejszenie koncentracji badanej formy.

Tabela 2
Table 2

Wpływ różnych dawek i form siarki na zawartość przyswajalnego magnezu w glebie,
w poziomie 0–40 cm ($\text{mg Mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Influence of dose and form of sulphur on the content of available magnesium
in 0–40 cm soil layer ($\text{mg Mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Obiekty Treatment	2000 Jesień Autumn	2001 Wiosna Spring	2001 Jesień Autumn	2002 Wiosna Spring	2002 Jesień Autumn	Średnia Mean
	poziom gleby – soil level (0–40 cm)					
0	30.46	33.00	26.73	31.13	32.93	30.85
NPK	31.50	28.46	23.66	24.33	25.93	26.77
NPK+ S_1SO_4	33.13	25.80	25.15	30.35	24.93	27.87
NPK+ S_2SO_4	31.60	33.26	29.00	35.66	29.10	31.72
NPK+ S_3SO_4	23.66	23.60	21.53	22.53	23.15	22.89
NPK+ S_1S^0	32.00	35.00	28.95	29.20	30.46	31.12
NPK+ S_2S^0	23.86	24.46	21.66	26.60	28.33	24.98
NPK+ S_3S^0	24.66	27.13	24.60	24.80	26.00	25.43
NIR- $p=0.05$						
a	2.313	1.263	r.n*	3.226	r.n	
b	3.271	1.970	r.n	r.n	r.n	
a x b	4.626	2.786	r.n	6.453	4.803	

*r.n. – różnica nieistotna – non significant difference



Rys. 1. Wpływ różnych dawek i form siarki na pobranie magnezu przez kapustę:
A – rośliny w fazie juwenilnej, B – rośliny dojrzałe konsumpcyjnie, SO_4 – siarka siarczanowa,
 S^0 – siarka elementarna, $\text{S}_1 = 40 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, $\text{S}_2 = 80 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, $\text{S}_3 = 120 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$

Fig. 1. Influence of dose and form of sulphur on the uptake of magnesium by cabbage:
A – juvenile plants, B – ripe crop, SO_4 – sulphate sulphur, S^0 – elementary sulphur,
 $\text{S}_1 = 40 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, $\text{S}_2 = 80 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$, $\text{S}_3 = 120 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$

Wiosną 2001 r., w poziomie gleby 0-40 cm, zawartość przyswajalnego magnezu wahała się od 23,60 do 35,00 mg·kg⁻¹ gleby (tab. 2). Po zastosowaniu formy elementarnej, szczególnie 40 kg·ha⁻¹ S-S⁰, uwidoczyli się nieznaczne, ale istotne zwiększenie zawartości badanego składnika w glebie w porównaniu z obiektem, na których stosowano formę siarczanową. Zastosowane dawki siarki działały niejednoznacznie. Podobnie jak jesienią 2000 r., w obiekcie nawożonym 120 kg S-SO₄·ha⁻¹ wystąpiło również zmniejszenie zawartości przyswajalnego magnezu w glebie.

Jesienią 2001 r. (po zbiorze cebuli), w poziomie gleby 0-40 cm, zarówno zastosowane formy, jak i dawki siarki, nie miały istotnego wpływu na zmiany zawartości przyswajalnego magnezu w glebie (tab. 2). W obiekcie z potrójną dawką siarki siarczanej zarysowała się jedynie malejąca tendencja w zawartości przyswajalnego magnezu w glebie, co wystąpiło już we wcześniejszym okresie.

W poziomie gleby 40-80 cm zawartość przyswajalnego magnezu wahała się od 22,06 do 33,00 mg·kg⁻¹ gleby (tab. 3). Po zastosowaniu obu form i wszystkich dawek siarki wystąpiło zmniejszenie zawartości omawianego składnika w glebie, w porównaniu z obiektem nawożonym NPK. W obiektach z siarką siarczanową uwidoczyła się tendencja do zmniejszania zawartości przyswajalnego magnezu w porównaniu z obiektami nawożonymi formą siarki elementarnej. Wielkość zasto-

Tabela 3
Table 3

w poziomie 40-80 cm (mg Mg·kg⁻¹)
Influence of dose and form of sulphur on the content of available magnesium
in 40-80 cm soil layer (mg Mg·kg⁻¹)

Obiekty Treatment	2000 Jesień Autumn	2001 Wiosna Spring	2001 Jesień Autumn	2002 Wiosna Spring	2002 Jesień Autumn	Średnia Mean
	poziom gleby – soil level (0–40 cm)					
0	28.00	-	30.00	32.13	28.70	29.70
NPK	39.06	-	33.00	32.66	28.20	33.23
NPK+ S ₁ -SO ₄	32.66	-	22.06	32.13	34.60	30.36
NPK+ S ₂ -SO ₄	28.00	-	29.75	36.00	26.20	29.98
NPK+ S ₃ -SO ₄	22.13	-	22.40	21.66	20.26	21.61
NPK+S ₁ -S ⁰	41.16	-	25.75	25.35	26.00	29.56
NPK+S ₂ -S ⁰	34.66	-	25.00	25.06	25.00	27.43
NPK+S ₃ -S ⁰	27.46	-	27.70	27.60	20.20	25.74
NIR-p-0,05 <i>a</i>	r.n.		2.588	3.102	3.196	
<i>b</i>	3.456		3.661	r.n	r.n	
<i>a x b</i>	4.888	-	5.177	r.n	r.n	

*r.n. – różnica nieistotna – non significant difference

sowanych dawek siarki nie miała jednoznacznego wpływu na zmiany koncentracji przyswajalnego magnezu w glebie. Postępowało jedynie dalsze zmniejszenie zawartości tego składnika w obiekcie z potrójną dawką siarki siarczanowej. MOTOWICKA-TERELAK (1989), MOTOWICKA-TERELAK i TERELAK (1998) stwierdzili również w swoich badaniach, że nawożenie dużymi dawkami siarki powoduje zmniejszanie zawartości przyswajalnego magnezu w glebie.

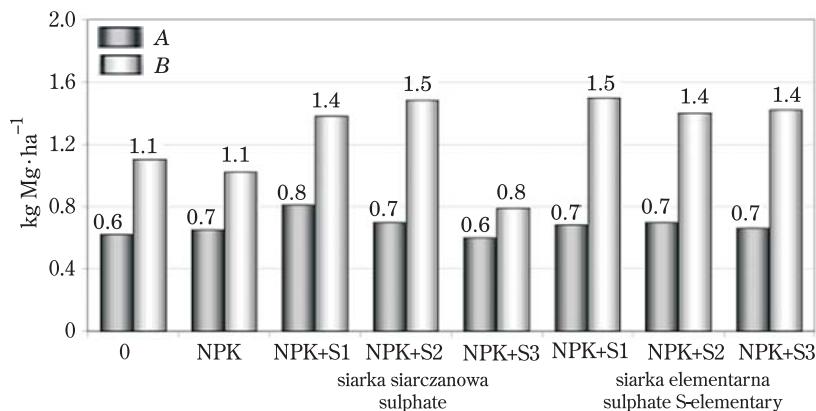
W trzecim roku badań (wiosną 2002), w poziomie gleby 0–40 cm, nawożenie siarką spowodowało na ogół zwiększenie zawartości przyswajalnego magnezu w glebie w stosunku do obiektu nawożonego NPK (tab. 2). Zaaplikowanie poszczególnych dawek siarki nie wpływało istotnie na zmiany zawartości omawianego składnika w glebie, jedynie w obiekcie nawożonym $120 \text{ kg S-SO}_4 \cdot \text{ha}^{-1}$ utrzymała się tendencja malejąca.

W poziomie gleby 40–80 cm zawartość przyswajalnego magnezu kształtowała się na poziomie $21,66\text{--}36,00 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby (tab. 3). Zastosowanie S-SO₄ spowodowało niewielkie, ale istotne, zwiększenie zawartości tej formy magnezu w glebie w porównaniu z obiektem nawożonym S-S⁰. W obiekcie z potrójną dawką siarki siarczanowej potwierdziła się tendencja do zmniejszania zawartości omawianego składnika, zapoczątkowana już w pierwszym roku doświadczenia.

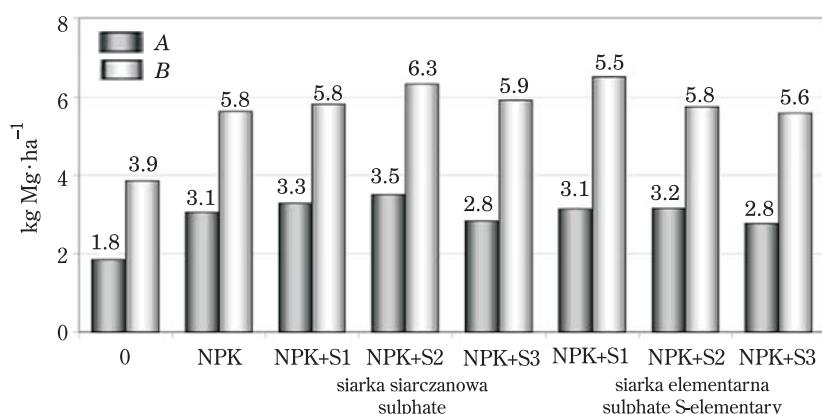
Jesienią 2002 r. (po zbiorze jęczmienia jarego) zarówno forma, jak i dawka siarki nie miały wpływu na zawartość przyswajalnego magnezu w glebie, w poziomie 0–40 cm (tab. 2). Po zastosowaniu siarki elementarnej uwidoczniała się jedynie tendencja zwiększenia zawartości tego składnika w stosunku do obiektów nawożonych formą siarczanową.

W poziomie 40–80 cm zawartość przyswajalnego magnezu wała się od $20,20$ do $34,60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ gleby (tab. 3). Nawożenie S-SO₄ spowodowało niewielkie, ale istotne, zwiększenie jego zawartości w glebie w porównaniu z nawożeniem siarką elementarną. Mogło to wynikać z silniejszego oddziaływania siarki siarczanowej na migrację magnezu w głąb profilu glebowego. Podobne wyniki otrzymały ZAWARTKA, SKWIERAWSKA (2005). Pod wpływem wzrastających dawek obu form siarki zarysowała się jedynie tendencja do zmniejszania zawartości omawianego składnika w glebie.

W ciągu trzech lat trwania doświadczenia, w poziomie gleby 0–40 cm, nawożenie spowodowało na ogół zmniejszenie zawartości przyswajalnego magnezu w glebie, w porównaniu z obiektem bez nawożenia (tab. 2). Na skutek nawożenia NPK bez udziału siarki, wystąpiło stosunkowo duże zubożenie gleby w przyswajalny magnez w poziomie 0–40 cm, natomiast największe wzbogacenie w poziomie 40–80 cm, co świadczy o dużej migracji omawianego składnika. Zarówno w poziomie gleby 0–40, jak i 40–80 cm, w obiektach z NPK +S₂-SO₄ i NPK + S₁-S⁰ zawartość przyswajalnego magnezu w glebie utrzymywała się na zbliżonym poziomie w porównaniu z obiektem bez nawożenia. Potrójne dawki siarki (tab. 2), a szczególnie S-SO₄, spowodowały zmniejszenie zawartości przyswajalnego magnezu w glebie w porównaniu z pozostałymi obiektami, co prawdopodobnie wiązało się ze znacznie większym wynosem magnezu przez rośliny (rys. 1,2,3). Po-



Rys. 2. Wpływ różnych dawek i form siarki na pobranie magnezu przez cebulę
Fig. 2. Influence of dose and form of sulphur on the uptake of magnesium by onion



Rys. 3. Wpływ różnych dawek i form siarki na pobranie magnezu przez jęczmień jary
Fig. 3. Influence of dose and form of sulphur on the uptake of magnesium by spring barley

zjom głębszy, w ciągu trzech lat doświadczenia, na ogół wzbogacił się w przyswajalny magnez. Jedynie dawka 120 kg S-SO₄·ha⁻¹ powodowała zubożenie gleby w ten składnik (tab. 3).

Wahania w zawartości przyswajalnego magnezu w glebie mogły być uzależnione od uruchamiania zapasowych form glebowych w wyniku zakwaszającego działania siarki, konkurencyjności kationów towarzyszących siarce, przemieszczenia się magnezu w głąb profilu glebowego oraz wielkości pobrania przez rośliny.

W latach 2000–2002 wystąpiły niekorzystne warunki pogodowe dla wzrostu i rozwoju uprawianych roślin. Temperatury były wyższe, a opady atmosferyczne niższe niż średnie z wielolecia (ZAWADZKI 2005).

Zawartość magnezu w kapuście w fazie juwenilnej była, na ogół, na wyrównanym poziomie (tab. 4). Zarówno formy, jak i dawki siarki nie wpływały istotnie na zawartość tego składnika w młodej kapuście. Jedynie po zastosowaniu 120 kg S-SO₄·ha⁻¹ wystąpiła tendencja zniżkowa w porównaniu z pozostałymi obiekttami, co przypuszczalnie wiązało się z najmniejszą zawartością tej formy magnezu w glebie (tab. 2). Zastosowanie siarki nie wpłynęło już istotnie na zmiany koncentracji magnezu w dojrzałej konsumpcyjnie kapuście. Podobne wyniki otrzymali GĄDOR i MOTOWICKA-TERELAK (1986b).

Pobranie magnezu przez kapustę w fazie juwenilnej zależało głównie od wielkości plonu oraz zawartości magnezu w roślinie i kształtało się od 1,25 do 2,03 kg·ha⁻¹. W obiektach nawożonych siarką pobranie magnezu było nieco większe niż w obiektach kontrolnych. Podobna zależność zarysowała się u kapusty dojrzałej technologicznie. Najwięcej magnezu dojrzałe rośliny pobrały w obiekcie nawożonym 40 kg S-SO₄·ha⁻¹, gdzie uzyskano największy plon.

W 2001 r. uprawiano cebulę. Nawożenie spowodowało obniżenie zawartości magnezu w cebuli, co wiązało się z wyższym plonem uzyskanym w tych obiektach.

Tabela 4
Table 4

Wpływ różnych dawek i form siarki na zawartość magnezu w roślinie (g·kg⁻¹)
Influence of dose and form of sulphur on the content of magnesium in plants (g·kg⁻¹)

Obiekty Treatment	Kapusta głowiasta Cabbage		Cebula zwyczajna Onion		Jęczmien jary Spring barley		
	A	B	A	B	A	B	
						ziarno grain	słoma straw
0	3.2	1.04	1.48	0.55	0.90	1.06	0.71
NPK	2.8	1.00	1.18	0.45	0.97	1.02	0.52
NPK+ S ₁ -SO ₄	2.9	1.03	1.29	0.49	0.97	1.00	0.43
NPK+ S ₂ -SO ₄	2.9	0.96	1.20	0.50	1.05	1.05	0.48
NPK+ S ₃ -SO ₄	2.6	1.05	1.28	0.45	0.87	1.00	0.47
NPK+S ₁ -S ⁻⁰	3.3	1.03	1.18	0.50	0.98	1.07	0.50
NPK+S ₂ -S ⁻⁰	2.9	1.03	1.17	0.51	0.95	1.05	0.46
NPK+S ₃ -S ⁻⁰	3.0	1.06	1.11	0.49	0.92	1.01	0.46
NIR-p-0,05							
a	r.n	r.n	0.045	r.n	r.n	r.n	0.027
b	r.n	r.n	0.064	r.n	0.062	r.n	0.039
a x b	0.486	r.n	0.090	0.036	r.n	r.n	0.055

* A – rośliny w fazie juwenilnej – juvenile plants, B – rośliny dojrzałe konsumpcyjnie – ripe crop,
SO₄ – siarka siarczanowa – sulphate sulphur, S0 – siarka elementarna – elementary sulphur,

S₁-40 kg·ha⁻¹, S₂-80 kg·ha⁻¹, S₃-120 kg·ha⁻¹

a – forma siarki – form of sulphur

b – dawka siarki – dose of sulphur

a x b współdziałanie – interaction

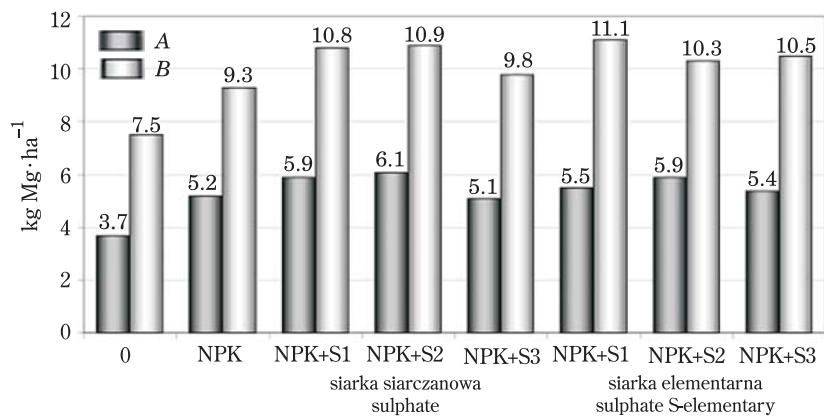
tach. Zastosowane formy i dawki siarki wpływały istotnie na zmiany zawartości magnezu w młodej cebuli (tab. 4). W obiektach nawożonych formą siarczanową wykazano większą zawartość magnezu w roślinie niż po zastosowaniu siarki elementarnej. Dawki 40 i 120 kg S-SO₄·ha⁻¹ spowodowały zwiększenie zawartości magnezu w cebuli w porównaniu z pozostałymi obiekty nawożonymi NPK i NPK+S. Nie zaobserwowało ujemnego wpływu potrójnej dawki S-SO₄ jak w przypadku kapusty. W dojrzałej konsumpcyjnie cebuli zawartość magnezu była na zbliżonym poziomie i wała się od 0,045 do 0,055% s.m. Nieco większą zawartość magnezu w cebuli oznaczyli HLUSEK i in. (1999). Zarówno formy, jak i dawki siarki nie wykazały istotnego działania.

Pobranie magnezu przez cebulę w fazie juwenilnej w obiektach z siarką kształtowała się na zbliżonym poziomie (0,60–0,80 kg·ha⁻¹), i było na ogół nieco wyższe niż w obiektach kontrolnych (rys. 2). Podobna zależność wystąpiła w cebuli dojrzałej konsumpcyjnie. Jedynie po zastosowaniu 120 kg S-SO₄·ha⁻¹ wystąpiło wydatne zmniejszenie pobrania magnezu w porównaniu z pozostałymi obiekty. Było to, prawdopodobnie, spowodowane uzyskaniem niskiego plonu w tym obiekcie (ZAWADZKI 2005).

W trzecim roku badań uprawiano jęczmier jary. Zawartość magnezu w jęczmieniu jarym w fazie kłoszenia wała się od 0,087 do 0,105% s.m (tab. 4). Zbliżone wyniki otrzymali BADORA i FILIPEK (1994). Zastosowanie obu form siarki nie wpływało istotnie na zmiany zawartości magnezu w roślinie. Po zastosowaniu 120 kg S-SO₄·ha⁻¹, podobnie jak w przypadku kapusty, wystąpiło zmniejszenie zawartości magnezu w biomasie jęczmienia w porównaniu z innymi obiekty nawozowymi. Największa zawartość tego składnika wystąpiła w obiekcie nawożonych 80 kg S-SO₄·ha⁻¹. Zawartość magnezu w ziarnie nie zależała od form i dawek siarki, i mieściła się w granicach od 0,100 do 0,107% s.m. W obiektach z NPK+S uwidocznioło się, na ogół, zmniejszenie zawartości magnezu w słomie jęczmienia w odniesieniu do obiektu nawożonego NPK, z wyjątkiem dawki 40 kg S-S⁰·ha⁻¹.

Pobranie magnezu przez jęczmień w fazie kłoszenia mieściło się w granicach od 1,84 do 3,50 kg·ha⁻¹. Po zastosowaniu 120 kg S-SO₄ i S-S⁰ wystąpiło nieco mniejsze pobranie magnezu w odniesieniu do pozostałych obiektów nawozowych. Nawożenie NPK i NPK+S wpłynęło na zwiększenie pobrania omawianego składnika w porównaniu z obiektem kontrolnym. Podobna zależność uwidocznia się w fazie dojrzałości pełnej.

Nawożenie siarką spowodowało większe łączne pobranie magnezu przez dojrzałe rośliny niż w obiekcie nawożonym NPK, szczególnie po zastosowaniu 40 i 80 kg S-SO₄·ha⁻¹ i 40 kg S-S⁰·ha⁻¹ (rys. 4).



Rys. 4. Wpływ różnych dawek i form siarki na łączne pobranie magnezu przez rośliny
Fig. 4. Influence of dose and form of sulphur on the total uptake of magnesium by plants

WNIOSKI

1. Nawożenie dawką $120 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ spowodowało zmniejszenie zawartości przyswajalnego magnezu w glebie w poziomie 0–40 i 40–80 cm oraz magnezu ogółem w kapuście i jęczmieniu w fazie juwenilnej.
2. Działanie siarki na zawartość i pobranie magnezu zależało od gatunku i fazy rozwojowej rośliny. W dojrzałych roślinach dawki 40 i $80 \text{ kg S-SO}_4 \cdot \text{ha}^{-1}$ i $40 \text{ kg S-S}^0 \cdot \text{ha}^{-1}$ działały najkorzystniej na łączne pobranie magnezu.
3. Nawożenie siarką miało, na ogólny, niewielki wpływ na zawartość magnezu w roślinach dojrzałych.

PIŚMIENIECTWO

- BADORA A., FILIPEK T. 1994. Reakcja zbóż na silne zakwaszenie gleb. Cz.III. Wpływ silnego zakwaszenia gleb na skład mineralny jęczmienia w fazie kłoszenia. Roczn. Glebozn., 45 (1/2): 85-90.
- CHWIL S. 2000. Nawożenie jako czynnik zwiększający zawartość magnezu w glebie Biul. Manganol., 5(4): 272-277.
- CZUBA R., 1995. Zmiany zasobności gleb kraju w trzydziestoleciu oraz eksperymentalna ocena systemów regeneracji nadmiernie wyczerpanych ich zasobów. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 421a: 59-66.
- GĄDOR J., MOTOWICKA-TERELAK T. 1986b. Wpływ zasiarczenia gleb na ich właściwości oraz na plonowanie roślin w doświadczeniu lizymetrycznym. Cz. II. Wpływ zasiarczania gleb siarką elementarną na plonowanie i skład chemiczny roślin uprawnych. Pam. Put., 88: 25-37.
- HLUŠEK J., RICHTER R., HŘIVNÁ L. 1999. Yields and quality of onions fertilised with nitrogen and sulphur. Zesz. Nauk AR. Kraków, 64(349): 121-125.
- KIEPUL J. 1999. After-effect of simulated immission of sulphur and liming on leaching of some elements out of soil. Roczn. AR w Pozn. CCCX. Melior. Inż. Środ., 205 (1): 59-65.
- LIPIŃSKI W. 2005. Zasobność gleb Polski w magnez przyswajalny. Nawozy i Nawożenie, 2(23):61-66.

- MOTOWICKA-TERELAK T. 1989. *Badania modelowe nad mechanizmami i skutkami degradacji gleb zanieczyszczonych związkami siarki. Cz. I. Zmiany właściwości chemicznych gleby glinistej w warunkach systematycznego zasiarczania.* Pam. Puł., 94: 11-28.
- MOTOWICKA-TERELAK T., TERELAK H. 1998. *Siarka w glebach Polski. Stan i zagrożenie.* PIOŚ. Bibl. Monit. Środ. Warszawa, ss. 1-106.
- RUSZKOWSKA M., SYKUT S., KUSIO M. 1993. *Plony roślin i bilans składników pokarmowych w zależności od rodzaju gleby i nawożenia w statycznym doświadczeniu fizyometrycznym (1977–1989).* Zesz. Nauk. AR Kraków, 277(37): 153-168.
- SKWIERAWSKA M. 2005. *Wpływ różnych dawek i form siarki na zawartość przyswajalnych form fosforu i potasu w glebie.* UWM w Olsztynie (praca doktorska).
- ZAWADZKI B. 2005. *Wpływ różnych dawek i form siarki na zawartość siarki i azotu w glebie.* UWM w Olsztynie (praca doktorska).
- ZAWARTKA L., SKWIERAWSKA M., 2005. *Wpływ nawozów mineralnych zawierających siarkę na wymianę makroelementów z gleby.* Zesz. Prob. Post. Nauk Rol., 505:523-529.

Małgorzata Skwierawska, Bolesław Zawadzki, Lucyna Zawartka

WPŁYW RÓŻNYCH DAWEK I FORM SIARKI NA ZAWARTOŚĆ MAGNEZU W GLEBIE I ROŚLINIE

Słowa kluczowe: nawożenie, siarka siarczanowa, siarka elementarna, magnez, gleba, roślina.

Abstrakt

W 3-letnim doświadczeniu polowym badano wpływ nawożenia różnymi dawkami siarki siarczanowej i elementarnej na zawartość przyswajalnego magnezu w glebie, w dwóch poziomach: 0-40 i 40-80 cm. Dodatkowo badano wpływ nawożenia siarką na zawartość oraz pobranie magnezu przez rośliny: kapustę, cebulę i jęczmień jary, w dwóch fazach rozwoju.

Nawożenie dawką $120 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ spowodowało zmniejszenie zawartości przyswajalnego magnezu w glebie, w poziomie 0-40 i 40-80 cm, oraz magnezu ogółem w kapuście i jęczmieniu w fazie juwenilnej.

Działanie siarki na zawartość i pobranie magnezu zależało od gatunku i fazy rozwojowej rośliny. Nawożenie siarką miało, na ogólnie, niewielki wpływ na zawartość magnezu w roślinach dojrzalych.

INFLUENCE OF DIFFERENT DOSES AND FORMS OF SULPHUR ON MAGNESIUM CONTENT IN SOIL AND PLANTS

In a three-year field experiment the influence of fertilization with different doses of sulphate and elementary sulphur on the content of available magnesium in soil layers at the depths of 0-40 and 40-80 cm was studied. Impact of fertilization with sulphur on the content and uptake of magnesium by plants (cabbage, onion and spring barley in two growth stages) was estimated in the studies.

Fertilization with $120 \text{ kg S} \cdot \text{ha}^{-1}$ caused decrease in the content of available magnesium in soil at 0-40 and 40-80 cm depth. Decrease of total magnesium content was observed in cabbage and juvenile plants of spring barley.

The influence of sulphur fertilization on the content and uptake of magnesium depended on the growth stage of crops. Only slight influence of fertilization with sulphur on the content of magnesium in ripe crops was observed.

Anna Stolarska¹, Anna Iżewska²

**ZAWARTOŚĆ NIEKTÓRYCH METALI
W SUSZACH Z *LENTINUS EDODES*,
AVICULARIA AVICULA,
*AVICULARIA POLYTRICHA***

¹Katedra Fizjologii Roślin

²Katedra Chemii Środowiska
Akademia Rolnicza w Szczecinie

WSTĘP

Spośród prawie 250 tys. gatunków grzybów, 20 znajduje się w uprawie, ale zaledwie 5 ma znaczenie przemysłowe (MASZKIEWICZ 1992). Do gatunków uprawnych zalicza się m.in. grzyby chińskie i japońskie. *Lentinus edodes* znajduje się na drugim miejscu zaraz po pieczarce, a jego hodowla jest prosta i opłacalna (BRODZIAK, MAJCHRZAK 1984). Podobnie gatunki *Avicula ssp.* w światowej produkcji stanowią istotny odsetek grzybów uprawnych. Grzyby te trafiają do konsumenta najczęściej w postaci świeżej i suszonej. Pomimo tak dużego zainteresowania kulinarnego grzybami azjatyckimi, niewiele jest danych na temat ich skażenia metalami toksycznymi dla zdrowia. Większość autorów podejmuje ten problem w odniesieniu do gatunków krajowych.

Celem pracy jest określenie stopnia skażenia metalami suszów z *Lentinus edodes*, *Avicularia avicula* i *Avicularia polytricha*.

MATERIAŁ I METODY

Materiał badawczy stanowiły susze z *Lentinus edodes*, *Avicularia avicula* i *Avicularia polytricha* dostępne w polskiej sieci handlowej. W 30 próbach każdego gatunku oznaczono zawartość następujących metali: kadmu, ołówku, cynku, miedzi, magnezu, niklu, żelaza – metodą ASA oraz rtęci – za pomocą aparatu AMA - 254, wykorzystując technikę amalgamacji.

Skażenie suszów grzybowych metalami ciężkimi (Zn, Cu, Hg, Cd, Pb) określono przez porównanie stwierdzonych w nich ilości z ilościami, jakie podaje DzU Nr 37 poz. 326. 2003 oraz PN-89A-78510. Określono również poziom koncentracji pierwiastków nie objętych normalizacją, takich jak; Ni, Fe, Mg. W każdym z analizowanych gatunków ustalono proporcje między poszczególnymi pierwiastkami.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Średnie koncentracje metali w badanych gatunkach grzybów azjatyckich oraz odchylenie standardowe przedstawiono w tabeli 1.

Grzyby jadalne są cenione ze względu na niską zawartość składników energetycznych, brak cholesterolu i niewielkie ilości tłuszcza (ok. 0,5%) oraz dużą ilość błonnika i składników mineralnych (ok. 0,5–2% s.m.). Spośród makroelementów niezbędnych dla człowieka występują w nich m.in.: wapń, fosfor, żelazo, magnez, potas i sód, a z mikroelementów – głównie cynk i miedź (Gawecki, Hryniwiecki 1998). Postępujące skażenie środowiska przyrodniczego jest przyczyną wzrastającego poziomu metali, takich jak rtęć, kadm i ołów, nawet w uprawowych grzybach jadalnych (Statkiewicz, Gayny 1994). W badaniach stwierdzono, że gatunki grzybów azjatyckich zawierają, na ogół, małą ilość metali toksycznych dla zdrowia. Fakt ten potwierdzają Falandysz, Świeczkowski (1999), twierdząc, że grzyby pochodzące z upraw zawierają zdecydowanie mniej metali toksycznych niż pochodzące z runa leśnego. Spośród badanych gatunków największymi zdolnościami bioakumulacyjnymi w stosunku do metali ciężkich odznaczał się *Lentinus edodes*. Wykazano, że w suszu z *Lentinus edodes* zostały nieznacznie przekroczone ilości normatywne ($51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., norma $50 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.).

Ostatnio obserwuje się coraz częściej obecność zanieczyszczeń chemicznych również w grzybach uprawowych. Podczas dużej emisji metali ciężkich są one pobierane z powietrza, a słabo wykształcony u grzybów mechanizm homeostazy chemicznej powoduje kumulację tych związków w częściach nadziemnych (Sikorski 2002, Florczak, Łasota 1995). Z kolei zdaniem Grzybek (1991) Falandysza, Strumnik (2000), stopień koncentracji pierwiastków metalicznych jest zróżnicowany w zależności od gatunku. Podobną zależność zaobserwowano w badaniach, a mianowicie oba gatunki *Avicula* ssp. gromadziły większe ilości Mg, Fe niż *Lentinus edodes*.

Tabela 1
Table 1

Srednia zawartość metali ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) w suszach grzybowych
Mean content of metals ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m.) in dried mushrooms

Gatunek Species	Cd	Pb	Hg	Zn	Cu	Mg	Fe	Ni
<i>Lentinus edodes</i>	0.500±0.100	0.725±0.005	0.0175 [±] ±0.000144	50.30±1.308	8.560±34.64	54.20±0.458	34.0.0±2.646	1.940±0.235
<i>Avicularia avicula</i>	0.100±0.050	0.067±0.021	0.0110 [±] ±0.000656	10.40±0.624	0.56±6.912	56.10±0.700	394.0±1.212	3.740±0.262
<i>Avicularia polytricha</i>	0.075±0.025	0.065±0.013	0.0185 [±] ±1E-04	18.00±0.218	0.600±12.57	59.90±0.346	311.0±0.200	2.600±0.100
PN	1.000	2.000	0.500	50.00	40.00	—	—	—

± odchylenie standardowe – standard deviation

– brak norm – one standard

PN – Polish Norms

Natomiast susz z *Avicularia polityrycha* kumulował największe ilości niklu (prawie $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.), tj. więcej niż gatunki krajowe (ok. $3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Z kolei susz z *Lentinus edodes* zawierał wyraźnie więcej metali toksycznych dla zdrowia: kadmu, ołówku, miedzi i cynku.

W badanych gatunkach grzybów azjatyckich wykazano dużą zawartość magnezu (ok. $60 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.), szczególnie w porównaniu z gatunkami krajowymi. STOŁARSKA i PRZYBUŁEWSKA (2006) podają, że koncentracja magnezu w gatunkach krajowych wynosi ok. $40 \text{ mg Mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.

W tabelach 2–4 przedstawiono stosunki ilościowe pierwiastków w badanym asortymencie grzybów.

Tabela 2
Table 2

Stosunki ilościowe między pierwiastkami w *Lentinus edodes*
The ratio between elements in *Lentinus edodes*

<i>Lentinus edodes</i>	Cd	Hg	Pb	Ni	Zn	Cu	Mg	Fe
Cd	1	0.035	1.45	3.88	100.6	17.12	108.4	680
Hg	28.57	1	41.43	110.9	2874	489.1	3097	19428
Pb	0.690	0.024	1	2.676	69.38	11.81	74.76	468.9
Ni	0.258	0.009	0.374	1	25.93	4.412	27.94	175.3
Zn	0.010	0.0003	0.014	0.038	1	0.170	1.077	6.759
Cu	0.058	0.002	0.085	0.227	5.876	1	6.332	39.72
Mg	0.009	0.0003	0.013	0.036	0.928	0.158	1	6.273
Fe	0.001	5.15E-05	0.002	0.006	0.148	0.025	0.159	1

Tabela 3
Table 3

Stosunki ilościowe między pierwiastkami w *Avicularia avicula*
The ratio between elements in *Avicularia avicula*

<i>Lentinus edodes</i>	Cd	Hg	Pb	Ni	Zn	Cu	Mg	Fe
Cd	1	0.11	0.67	37.4	104	5.6	561	3940
Hg	9.091	1	6.091	340	945.4	50.91	5100	35818
Pb	1.492	0.164	1	55.82	155.2	8.358	837.3	5880
Ni	0.027	0.003	0.018	1	2.781	0.150	15	105.3
Zn	0.010	0.001	0.006	0.360	1	0.054	5.394	37.88
Cu	0.178	0.020	0.120	6.679	18.57	1	100.2	703.6
Mg	0.002	0.0002	0.0012	0.067	0.185	0.010	1	7.023
Fe	0.0002	2.79E-05	0.0002	0.009	0.026	0.001	0.142	1

Tabela 4
Table 4

Stosunki ilościowe pomiędzy pierwiastkami w *Avicularia polytricha*
The ratio between elements in *Avicularia polytricha*

<i>Lentinus edodes</i>	Cd	Hg	Pb	Ni	Zn	Cu	Mg	Fe
Cd	1	0.2467	0.893	34.67	240	8	798.7	4147
Hg	4.054	1	3.622	140.5	973.0	32.43	3237	16810
Pb	1.154	0.284	1.031	40	276.9	9.231	921.5	4785
Ni	0.029	0.007	0.026	1	6.923	0.231	23.04	119.6
Zn	0.004	0.001	0.004	0.144	1	0.033	3.328	17.28
Cu	0.125	0.031	0.112	4.333	30	1	99.83	518.3
Mg	0.001	0.0003	0.001	0.043	0.300	0.010	1	5.192
Fe	0.0002	5.95E-05	0.0002	0.008	0.058	0.002	0.193	1

Przedstawione w pracy proporcje między poszczególnymi pierwiastkami wskazują, że ich wielkości są zbliżone u gatunków *Avicularia* ssp. Wyjątek stanowią jedynie stosunki ilościowe Mg do Hg, Ni do Hg, Fe do Hg, w przypadku których wykazano podobieństwo między gatunkiem *Avicularia polytricha* i *Lentinus edodes*, oraz Zn do Cd w przypadku *Avicularia avicula* i *Lentinus edodes*. Na podstawie badań można stwierdzić, iż susze z grzybów azjatyckich są dobrej jakości, ponieważ zawierają niewielkie ilość metali szkodliwych dla zdrowia, natomiast wykazują dużą zawartość magnezu.

WNIOSKI

1. Spośród badanych suszów tylko susz z *Lentinus edodes* zawierał więcej cynku w stosunku do ilości określonej za bezpieczną wg PN i DzU.
2. Susze grzybowe kumulują małe ilości metali szkodliwych dla zdrowia, a jednocześnie są bogatym źródłem magnezu.

PIŚMIENIICTWO

- FALANDYSZ J., STRUMNIK K. 2000. Rteć w grzybach jadalnych w Zaborskim Parku Krajobrazowym. Aura, 6:15-16.
- FALANDYSZ J., ŚWIĘCZKOWSKI A., DANISIEWICZ D. 1999. Zawartość rteci w grzybach jadalnych na terenie Wdzydzkiego Parku Krajobrazowego. Bromat., Chem Toksykol., 32 (2): 202-205.
- FLORCZAK, LASOTA. 1995: Wchłanianie i wiązanie kadmu przez boczniaka ostrogowatego (*Plerotus osteatus jacq. Ex.f. Quel*) w warunkach uprawy. Bromat., Chem Toksykol., 28 (1-2): 17-23.

- GAWĘCKI J., HRYNIEWIECKI L. 1998. *Żywienie człowieka*. PWN, Warszawa
- GRZYBEK J. 1991. Oznaczanie zawartości ołówku, kadmu i niklu za pomocą spektroskopii absorpcji atomowej w suchych owocnikach grzybów wielkoowocnikowych rosnących w Polsce I. Acta Mycol., 27 (2): 213-220.
- Maksymalne poziomy zanieczyszczeń metalami ciężkimi szkodliwymi dla zdrowia. 2003. DzU. 37, poz. 326.
- MASZKIEWICZ J. 1992. Ważniejsze gatunki grzybów uprawiane na świecie. Ogrod., 6.
- Przetwory grzybowe. Grzyby suszone. PN-89A-78510.
- SIKORSKI Z. 2002. *Chemia żywności. Skład, przemiany i właściwości żywności*.
- STATKIEWICZ U., GAYNY B. 1994. Poziom zanieczyszczenia metalami niektórych grzybów jadalnych dziko rosnących. Rocznik PZH, 16 (1-2): 28-35.
- STOLARSKA A., PRZYBULEWSKA K. 2006. Zawartość metali w suszach grzybowych J. Elem. (praca w druku).
- ŚWIETLIKOWSKA U. 1995. *Surowce spożywcze*. SGGW, Warszawa.

Anna Stolarska, Anna Iżewska

**ZAWARTOŚĆ METALI W SUSZACH Z *LENTINUS EDODES*, *AVICULARIA AVICULA*,
*AVICULARIA POLYTRICHA***

Słowa kluczowe: metale, grzyby azjatyckie, susze grzybowe.

Abstrakt

W pracy zbadano poziom zanieczyszczeń metalami ciężkimi (Zn, Cu, Hg, Cd, Pb) oraz zawartość Mg, Ni, Fe w suszach z grzybów azjatyckich (*Lentinus edodes*, *Avicularia avicula*, *Avicularia polytricha*). Jedynie susz z *Lentinus edodes* zawierał więcej cynku w stosunku do ilości określonej przez PN i DzU. Stwierdzono, że badane gatunki kumulują małe ilości metali szkodliwych dla zdrowia, a jednocześnie są bogatym źródłem magnezu.

**CONTENTS OF METALS IN DRIED *LENTINUS EDODES*, *AVICULARIA AVICULA*,
*AVICULARIA POLYTRICHA***

Key words: metals, Asian mushrooms, dried mushrooms.

Abstract

The paper deals with the level of contamination with heavy metals (Zn, Cu, Hg, Cd, Pb) and contents of Mg, Ni, Fe in dried Asian mushrooms (*Lentinus edodes*, *Avicularia avicula*, *Avicularia polytricha*). Only dried *Lentinus edodes* contained elevated amount of zinc in reference to the Polish Norms and Journal of Law. It was found that the analysed species accumulated small amounts of metals hazardous to human health and at the same time they were an abundant source of magnesium.

**Ryszard Targoński¹, Jan Kucharski²,
Jadwiga Wyszkowska²**

INFLUENCE OF SOME STATINS ON BACTERIA AND ACTINOMYCES

¹Urban Hospital Cardiology Department in Olsztyn

²Chair of Microbiology, University of Warmia and Mazury in Olsztyn

INTRODUCTION

Arteriosclerotic plaque formation is connected with accumulation of cholesterol deposits in the subendothelial part of vascular walls accompanied by inflammatory process of varied degree of intensity. The cause of the onset of inflammatory process and its further persistence in vessel walls is still a matter of debate. The discovery of bacterial antigens from species of *Chlamydia pneumoniae* and *Helicobacter pylori* in the vascular wall and epidemiological observations have lead to the formulation of infectious theory of arteriosclerosis (SAIKU 2000). SAIKU (2000) suggested also existence of the relationship between the presence of increased titer of serologic markers for *Chlamydia pneumoniae* infection and higher cardiovascular risk.

Epidemiological studies carried out in the United Kingdom showed that acute infections predisposed to more frequent cardiovascular events (SMEETH et al. 2004). Risk of a stroke and myocardial infarction was particularly increased in the first three days of infection. These studies confirm the existence of a link between infection, inflammatory response and vascular damage. Numerous clinical trials with prophylactic antibiotic therapy aimed at decreasing cardiovascular risk produced equivocal results. SINISALO et al. (2002) and STONE et al. (2002) found significant reduction of cardiac events after completing an antibiotic treatment whereas in more recent trials O'CONNOR et al. (2003) and CERCEK et al. (2003) did not confirm these salutary effects.

Jan Kucharski, Chair of Microbiology, University of Warmia and Mazury, Plac Łódzki 3, 10-727 Olsztyn, Poland, e-mail: jan.kucharski@uwm.edu.pl

Many randomised studies confirmed beneficial influence of statin therapy on survival patients with coronary artery disease or on those with other cardiovascular arteriosclerotic involvement (KINLAY et al. 2003, ROULEAU 2005, SIPAHI et al. 2006). This benefit cannot be explained simply by statins lowering lipids but needs to be attributed to other, not entirely known, multifactorial mechanisms including their antioxidative, antiinflammatory, antiproliferative and immunomodulative properties (BONETTI et al. 2003, DAVIGNON, GANZ 2004). According to RIDKER et al. (2005) statin therapy results in decreasing C-reactive protein in plasma, well known inflammatory marker, which correlates with better long-term prognosis for patients.

The role of statins in this process is not entirely elucidated and their direct influence on bacterial multiplication, to our knowledge, has never been examined. The importance of recognition of different factors influencing on microorganisms was also considered by BARABASZ (2002).

The purpose of this study was to verify lack of direct antimicrobial properties of few commonly used statins on the *in vitro* growth of bacterial and actinomycetes strains.

MATERIALS AND METHODS

The effect of three statins: atorvastatin (Sortis 20), simvastatin (Zocor 40), fluvastatin (Lescol XL) on the growth of the bacteria: *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens* and *Escherichia coli*, and Actinomyces: *Streptomyces longisporoflavus*, *Streptomyces intermedius*, *Streptomyces odoriver i* *Streptomyces viridis* was tested. The experiments were conducted on five strains of each species in six replications.

The microorganisms originated from a collection maintained at the Chair of Microbiology of the University of Warmia and Mazury in Olsztyn. Prior to using them for the tests, the bacteria and *Actinomyces* were cultured for 144 h on agar slabs. After that time, the cultures were washed with 5 cm³ of aqueous solution of 0.85% NaCl, and placed in 500 cm³ flasks containing appropriate agar nutrient media. *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* were cultured on the following substrate: 15 g nutrient broth and 1 dm³ H₂O, the substrate pH was 7.0 ; *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus cereus*, *Proteus vulgaris*: 15 g nutrient broth, 10 g glucose and 1 dm³ H₂O, 7.0 pH ; *Streptomyces longisporoflavus*, *Streptomyces intermedius*, *Streptomyces odoriver*, *Streptomyces viridis* : 10 g soluble starch, 0.3 g casein, 2.0 g KNO₃, 2.0 g NaCl, 2.0 g K₂HPO₄, 0.05 g MgSO₄·7H₂O, 0.02 g CaCO₃, 0.01 g FeSO₄, 20.0 g agar, 1 dm³ H₂O, 7.0 pH (Kuster and Williams' substrate, according to PARKINSON et al. 1971). The media used for culturing these microorganisms were identical to those in which pure microbial cultures were maintained. In each medium used for culturing the bacteria on slabs and plates, 15 g agar and 1 dm³ substrate was used.

Having mixed a suspension of microorganisms with its medium, 17 cm³ of the mixture was poured onto Petri's plates. Solidified substrata with microorganisms were covered with filter paper rings (6 mm in diameter) soaked with 5 mm³ of an aqueous solution containing the following concentrations of the statins (in μg of activity substance per ring): fluvastatin (Lescol XL): 44.4, 53.3 and 61.5; simvastatin (Zocor 40): 40.0, 66.0, 100.0; atorvastatin (Sortis 20): 20.0, 33.0 and 50.0. After that the plates were incubated in a thermostat at 28°C. Diameters of the zones of inhibited microbial growth were measured after 48 h of incubation.

The results underwent statistical analysis using single variant analysis of variance (ANOVA). Duncan's multiple range test was also used for statistical elaboration. All statistical analyses were made with the aid of the software package Statistica (Statsoft, Inc. 2003).

RESULTS AND DISCUSSION

The response of the microorganisms tested to the statins was varied. The strongest influence was exerted by fluvastatin (Table 1). This preparation inhibited the growth of all species of *Actinomyces* analysed. It produced the strongest effect on *Streptomyces longiporoflavus*, and the weakest – on *Streptomyces viridis*. The effect produced by fluvastatin on the bacteria was somewhat different

Table 1
Tabela 1

Effect of fluvastatin on diameter zones of retarded of microorganisms grown on solid media
Wpływ fluwastatyny na średnicę strefy organiczonego rozwoju mikroorganizmów na stałych pożywkach (mm)

Microorganisms Mikroorganizmy	Fluvastatin dose ($\mu\text{g} \cdot \text{disc}^{-1}$) Dawka fluwastatyny ($\text{mg} \cdot \text{krażek}^{-1}$)			LSD _{p=0.01} NIR _{p=0.01}
	44.4	53.3	61.5	
Diameter zones of retarded – Średnica strefy organiczonego wzrostu (mm)				
<i>Proteus vulgaris</i>	14.67	15.60	15.87	0.51
<i>Bacillus subtilis</i>	9.37	10.53	11.37	0.47
<i>Bacillus cereus</i>	23.83	29.43	29.83	1.03
<i>Escherichia coli</i>	0	0	0	0
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	0	0	0	0
<i>Streptomyces longiporoflavus</i>	14.60	14.47	21.10	1.39
<i>Streptomyces viridis</i>	8.63	8.80	9.50	0.60
<i>Streptomyces intermedius</i>	8.23	10.37	11.50	1.12
<i>Streptomyces odorifer</i>	9.33	9.60	9.90	n.s.

– the preparation was neutral to *Escherichia coli* and *Pseudomonas fluorescens*, but it strongly inhibited the growth of *Bacillus cereus*. It also had an inhibitory effect on *Proteus vulgaris* and *Bacillus subtilis*. In most experimental objects, the extent of the inhibitory effect produced by fluvastatin was positively correlated with its dose.

The inhibitory effects obtained by simvastatin (Figure 1) and atorvastatin (Figure 2) were much weaker. While neither of these preparations produced any influence on *Actinomyces*, simvastatin was able to inhibit the growth of *Bacillus cereus* and atorvastatin inhibited the multiplication of *Proteus vulgaris*. The remaining bacteria were unaffected by any of the applied doses of either of the two statins. Although these statins produced very weak effects, it cannot be excluded that they may have adverse effect on growth of other microorganisms, which were not tested in our study, and this could mean that the range of possible applications of these three statins might be broader than it would appear

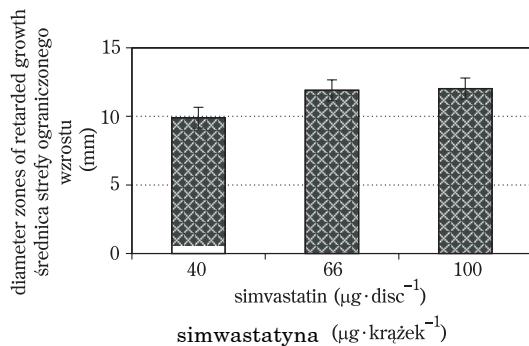


Fig. 1. Effect of simvastatin on diameter zones of retarded of *Bacillus cereus*

Rys. 1. Wpływ simwastatyny na średnicę strefy ograniczonego wzrostu *Bacillus cereus*

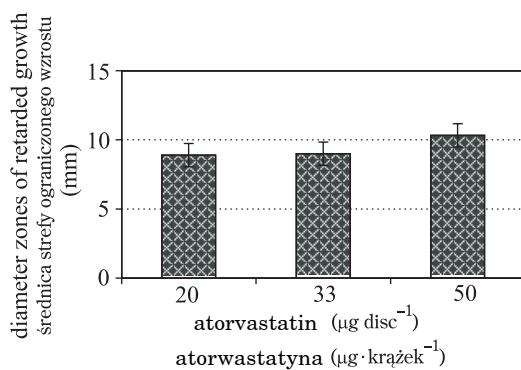


Fig. 2. Effect of atorvastatin on diameter zones of retarded of *Proteus vulgaris*

Rys. 2. Wpływ atorwastatyny na średnicę strefy ograniczonego wzrostu *Proteus vulgaris*

from the recommended use. ALMOG et al. (2004) stated that prior statin therapy may have protective effect against developing severe sepsis and reduce the rate of infection-related mortality. Contrary to this, FERNANDEZ et al. (2006) observed only non-significantly lower infection rate and delayed ICU acquired infection in a statin-treated patient group with higher mortality rate. In a recent large population-based cohort study, HAKAM et al. (2006) pointed out that the use of statin in patients with arteriosclerosis is associated with reduced risk of subsequent sepsis. One of the possible explanation is direct statin inhibition of bacterial growth. PROVE-IT TIMI 22 study failed to confirm the reduction of cardiovascular events in the gatifloxacin arm in comparison with placebo (CANNON et al. 2005). Both arms were treated with either atrovastatin or pravastatin.

In the light of our results an inhibitory effect of statins on multiplication of certain microbial strains could play a role in decreasing the frequency of infections in the arm not receiving gatifloxacine, so potential predisposition to higher risk of cardiovascular events may be considerably reduced.

CONCLUSIONS

1. Some popular statins, such as atorvastatin (Sortis 20), simvastatin (Zocor 40), fluvastatin (Lescol XL), can inhibit the growth of certain microorganisms.
2. Lescol XL rather than Zocor 40 or Sortis produces a stronger effect on bacteria and *Actinomyces*.
3. This experiment showed the importance of further statin testing to determine their influence on morbidiform bacterial strains.

REFERENCES

- ALMOG Y., SHEFER A., NOVACK V., MAIMON N., BARSKI L., EIZINGER M., FRIGER M., ZELLER L., DANON A. 2004. *Prior statin therapy is associated with a decreased rate of severe sepsis*. Circulation., 110(7): 880-885.
- BARABASZ W. 2002. *Bioróżnorodność mikroorganizmów w środowiskach glebowych*. W: *Rola drobnoustrojów w kształtowaniu środowiska*. UWM Olsztyn, 16-18.
- BONETTI P.O., LERMAN L.O., NAPOLI C., LERMAN A. 2003. *Statin effects beyond lipid lowering—are they clinically relevant?* Eur. Heart J., 24(3): 225-248.
- CANNON C.P., BRAUNWALD E., McCABE C.H., GRAYSTON J.T., MUHLESTEIN B., GIUGLIANO R.P., CAIRNS R., SKENE A.M. 2005. *Pravastatin or Atorvastatin Evaluation and Infection Therapy-Thrombolysis in Myocardial Infarction 22 Investigators Antibiotic treatment of Chlamydia pneumoniae after acute coronary syndrome*. N. Engl. J. Med. 352(16):1646-1654.
- CERCEK B., SHAH PK., NOC M., ZAHGER D., ZEYMER U., MATETZKY S., MAURER G., MAHRER P. 2003. *Effect of short-term treatment with azithromycin on recurrent ischaemic events in patients with acute coronary syndrome in the Azithromycin in Acute Coronary Syndrome (AZACS) trial: a randomised controlled trial*. Lancet., 361(9360): 809-813.
- DAVIGNON J., GANZ P. 2004. *Role of endothelial dysfunction in atherosclerosis*. Circulation., 109(23 Suppl 1): III 27-32.

- FERNANDEZ R., DE PEDRO V.J., ARTIGAS A. 2006. *Statin therapy prior to ICU admission: protection against infection or a severity marker?* Intensive Care Med., 32(1):160-164.
- HACKAM D.G., MAMDANI M., LI P., REDELMEIER D.A. 2006. *Statins and sepsis in patients with cardiovascular disease: a population-based cohort analysis.* Lancet., 367(9508): 413-418.
- KINLAY S., SCHWARTZ G.G., OLSSON A.G., RIFAI N., LESLIE S.J., SASIELA W.J., SZAREK M., LIBBY P., GANZ P. 2003. *High-dose atorvastatin enhances the decline in inflammatory markers in patients with acute coronary syndromes in the MIRACL study.* Circulation., 30 108(13): 1560-1566.
- O'CONNOR C.M., DUNNE M.W., PFEFFER M.A., MUHLESTEIN J.B., YAO L., GUPTA S., BENNER R.J., FISHER M.R., COOK T.D. 2003. *Investigators in the WIZARD Study. Azithromycin for the secondary prevention of coronary heart disease events: the WIZARD study: a randomized controlled trial.* JAMA, 290(11):1459-1466.
- PARKINSON D., GRAY F.R.G., WILLIAMS S.T., 1971. *Methods for studying the ecology of soil micro-organism.* Blackwell Sc. Pub. Oxford and Edinburgh, IBP Handbook, 19.
- RIDKER P.M., CANNON C.P., MORROW D., RIFAI N., ROSE L.M., McCABE C.H., PFEFFER M.A., BRAUNWALD E. 2005. *Pravastatin or Atorvastatin Evaluation and Infection Therapy-Thrombolysis in Myocardial Infarction 22 (PROVE IT-TIMI 22) Investigators C-reactive protein levels and outcomes after statin therapy.* N Engl J Med., 352(1): 20-28.
- ROULEAU J. 2005. *Improved outcome after acute coronary syndromes with an intensive versus standard lipid-lowering regimen: results from the Pravastatin or Atorvastatin Evaluation and Infection Therapy-Thrombolysis in Myocardial Infarction 22 (PROVE IT-TIMI 22) trial.* Am. J. Med. 118 Suppl 12A:28-35.
- SAIKKU P. 2000. *Epidemiologic association of Chlamydia pneumoniae and atherosclerosis: the initial serologic observation and more.* Infect Dis J., 181 Suppl., 3: 411-413.
- SINISALO J., MATTILA K., VALTONEN V., ANTTONEN O., JUVONEN J., MELIN J., VUORINEN-MARKKOLA H., NIEMINEN M.S. 2002. *Effect of 3 months of antimicrobial treatment with clarithromycin in acute non-q-wave coronary syndrome.* Circulation., 105(13):1555-1560.
- SIPAHII I., TUZCU E. M., SCHOENHAGEN P., NICHOLLS S.J., OZDURAN V., KAPADIA S., NISSEN S.E. 2006. *Compensatory enlargement of human coronary arteries during progression of atherosclerosis is unrelated to atheroma burden: serial intravascular ultrasound observations from the REVERSAL trial.* Eur Heart J., 27(14): 1664-1670.
- SMEETH L, THOMAS SL, HALL AJ, HUBBARD R, FARRINGTON P, VALLANCE P. 2004. *Risk of myocardial infarction and stroke after acute infection or vaccination.* N Engl J Med., 351(25): 2611-2618.
- Statsoft, Inc. 2003. STATISTICA (data analysis software system), version 6.0. www.statsoft.com.
- STONE A.F., MENDALL M.A., KASKI J.C., EDGER T.M., RISLEY P., POLONIECKI J., CAMM A.J., NORTHFIELD T.C. 2002. *Effect of treatment for Chlamydia pneumoniae and Helicobacter pylori on markers of inflammation and cardiac events in patients with acute coronary syndromes: South Thames Trial of Antibiotics in Myocardial Infarction and Unstable Angina (STAMI-NA).* Circulation., 106(10): 1219-1223.

Ryszard Targoński, Jan Kucharski, Jadwiga Wyszkowska

INFLUENCE OF SOME STATINS ON BACTERIA AND ACTINOMYCES

Key words: atorvastatin, simvastatin, fluvastatin, bacteria, actinomycetes.

Abstract

In an *in vitro* experiment the effect of three statins (atorvastatin [Sortis], simvastatin [Zocor], fluvastatin [Lescol]) on the growth of 5 bacterial strains *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli* and 4 saprophytic actinomycetes *Streptomyces longisporoflavus*, *Streptomyces intermedius*, *Streptomyces odoriver*, *Streptomyces viridis* was tested. The experiments were carried out on solidified substrata with microorganisms covered with filter paper rings soaked with aqueous solution of every tested statin used in different concentrations.

It was found that examined substances can inhibit the growth of certain saprophytic microorganisms. Fluvastatin rather than simvastatin or atorvastatin produces stronger effect on bacteria and actinomycetes.

WPŁYW NIEKTÓRYCH STATYN NA BAKTERIE I PROMIENIOWCE

Słowa kluczowe: atorwastatyna, simwastatyna, fluwastatyna, bakterie, promieniowce.

Abstrakt

W doświadczeniu *in vitro* badano wpływ trzech statyn (atorwastatyny [Sortis], simwastatyny [Zocor], fluwastatyny [Lescol]) na rozwój 5 szczeprów bakterii: *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli* oraz 4 saprofitycznych promieniowców: *Streptomyces longisporoflavus*, *Streptomyces intermedius*, *Streptomyces odoriver*, *Streptomyces viridis*. Doświadczenia prowadzono na zestalonych podłożach, przy czym mikroorganizmy przykrywano krajkami papieru filtrującego, nasączonymi wodnym roztworem poszczególnych statyn w różnych stężeniach.

Stwierdzono, że badane substancje mogą ograniczać rozwój pewnych mikroorganizmów saprofitycznych. Fluwastatyna miała silniejszy wpływ hamujący na bakterie i promieniowce niż simwastatyna lub atorwastatyna.

Prace przeglądowe

S.A. Kiss¹, Z. Galbács², G. Galbács²

**THE ROLE OF MAGNESIUM
IN THE SUPPOSED MECHANISM
OF ANAESTHESIA**

¹Hungarian Magnesium Society, Szeged, Fő fasor 73A/2

²University of Szeged, Dept. of Inorg. and Anal. Chem., Szeged, Dóm tér 7

INTRODUCTION

The anaesthetic, narcotic effect of magnesium has been discussed since the work of MELTZER-AUGER (1906), but its mechanism has not been clarified yet. MANSFELD-BOSÁNYI (1913) tried to explain the narcotic effect by performing gravimetric experiments. Their investigations showed that the magnesium content of a cat's brain did not change upon the use of either chloroform or magnesium for anaesthesia. Therefore, they assumed that Mg did not penetrate into the cell, but stuck in the „plasma-skin” („plasmahaut”, now called membrane) and imposed its effect there. By making this assumption they made progress in the knowledge of their time, as the double lipid layer of membranes was discovered by GARTER-GENDER only in 1925.

dr. Sándor A. Kiss, President of the Hungarian Magnesium Society, 6726 Szeged, Fő fasor 73A/2, Hungary. Tel./fax: 36-62-432-298, e-mail: sakiss@freemail.hu

ANESTHETIC EFFECT OF MAGNESIUM

SINCE 1906, numerous publications have appeared on the effect of Mg on the central nervous system. Without attempting to fully cover this range of publications, we shall cite here only some of the recent articles.

BAC et al. (1996) report on the increase of pain sensitivity by Mg-deficiency. According to the studies of DUBRAY et al. (1996), the pain level of rats on clamping their legs could be decreased by Mg dosing. ATTYGALLE-RODRIGO (1997) described the spasm hindering impact of Mg infusion. The serum Mg content increased from the $0.8\text{--}1.1 \text{ mM}\cdot\text{dm}^{-3}$ normal value to $2\text{--}4 \text{ mM}\cdot\text{dm}^{-3}$ during the therapy, but $6 \text{ mM}\cdot\text{dm}^{-3}$ Mg level was needed for areflexia. The finding of RAMATHYNN et al. (1988) is also worth mentioning, according to which an increase of Mg/Ca ratio (hypocalcemia) correlates better with the „anaesthetic” effect than serum Mg levels.

COUNTINHO (1966) explains the „anaesthetic” effect of magnesium by the hindering of Ca transport. His experiments were performed on synthetic membranes and he could not describe the mechanism adequately either. DICHT-VIERLING (1991) studied the impact of magnesium concentration on the Ca ion flow of cardiac muscle (Figure 1). According to JAMES (1992) magnesium hinders the calcium caused release of transmitters (acetylcholine) from the vesicles, and that is why they have sedative effect.

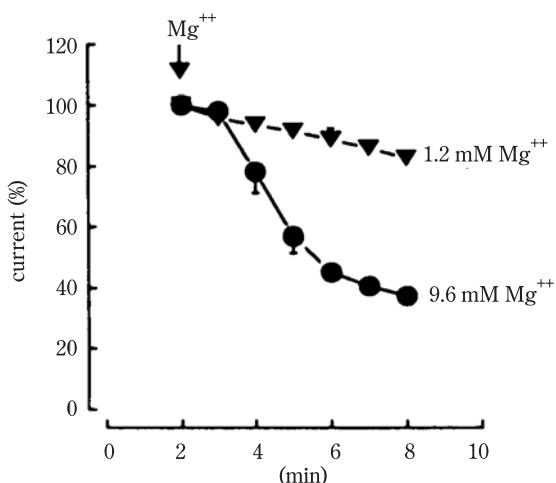


Fig. 1. Slow inward current at different magnesium concentrations

Reprinted from DICHT A., VIERLING W. 1991. Inhibition by magnesium of calcium inward current in heart ventricular muscle. Eur. J. Pharmacol., 204: 243-248, with permission from Elsevier Science.

ORGANIC ANAESTHETICS AND PHOSPHOLIPIDS

FEINSTEIN (1964) explains the effect of different local organic anaesthetic compounds, suggesting that they inhibit the Ca transport through the membrane. He concluded this from the finding that both rat muscle microsoma extracts and artificial membranes (lipid impregnated Millipore filters) showed resistance increase upon treatment with tetracaine (Figure 2). At the same time, sodium dosing was not found to decrease resistance. FEINSTEIN (1964) also observed that the pH of the phospholipid sol decreased from 6 to 5 when tetracaine was applied. NaCl had no effect on its pH (Figure 3).

Different local organic anaesthetic compounds (tetracaine, butacaine, procaine) coagulate phospholipids depending on their concentration; this was evidenced by the turbidity increase in Feinstein's experiments (Figure 4). This change means that the fluidity of membranes decreases and their rigidity increases.

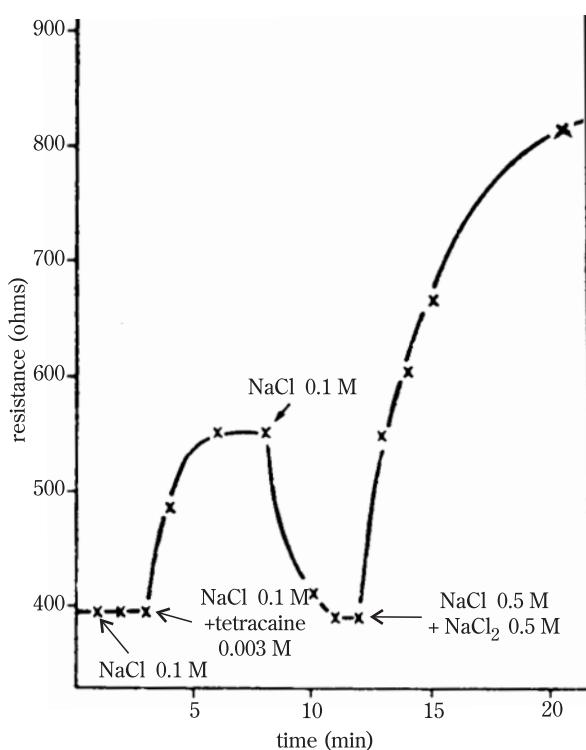


Fig. 2. The effects of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and tetracaine HCl on the resistance of Millipore filter membranes impregnated with cephalin plus chloresterol

FEINSTEIN M.B. 1964. *Reaction of local anaesthetics with phospholipids*. J. Gen. Physiol., 48: 57-374. Reproduced from the J. of General Physiology by copyright permission of the Rockefeller University Press.

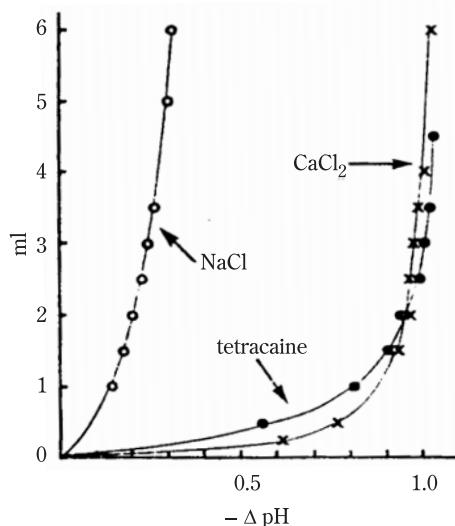


Fig. 3. Titration of 30 ml aliquots of a cephalin dispersion in water by 0.05 M solution of NaCl, CaCl₂, and tetracaine HCl. All solutions were adjusted to pH 6.00±0.01 before titration. ΔpH indicates the fall in pH observed as the salts were added. Temperature 22 °C, atmosphere N₂
FEINSTEIN M.B. 1964. *Reaction of local anesthetics with phospholipids*. J. Gen. Physiol., 48: 357-374. Reproduced from the J. of General Physiology by copyright permission of the Rockefeller University Press.

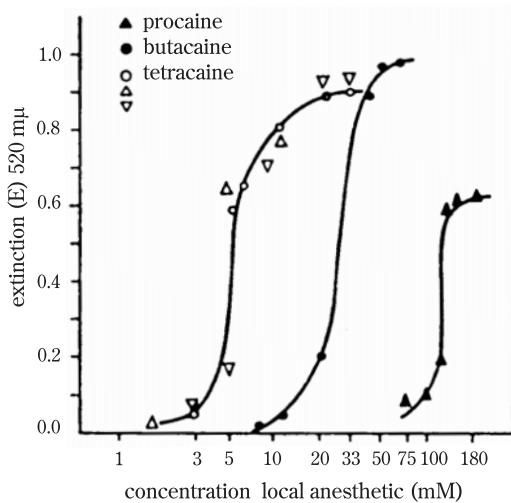


Fig. 4. The effect of local anaesthetics on the turbidity of aqueous dispersions of phospholipids. Tetracaine HCl was added to cephalin (○), phosphatidyl ethanolamine (Δ), and phosphatidyl serine (∇) dispersions. Butacaine sulfate (●) and procaine HCl (▲) were added to cephalin dispersions.
FEINSTEIN M.B. 1964. *Reaction of local anesthetics with phospholipids*. J. Gen. Physiol., 48: 357-354. Reproduced from the J. of General Physiology by copyright permission of the Rockefeller University Press.

According to the theory of a local anaesthesia mechanism set up by FEINSTEIN (1964) – Figure 5, anaesthesia occurs when two phospholipid molecules of the membrane bind to each other. The anaesthetic agent binds in through the phosphate group of the phospholipid molecules and an H⁺ is released; this is the reason of the decrease of pH. The binding between the two lipid molecules inhibits their rotational, wandering and „flip-flop” movements, so the ion transport by the membrane ion channel („kink”) and/or the carrier deceases, and anesthesia occurs.

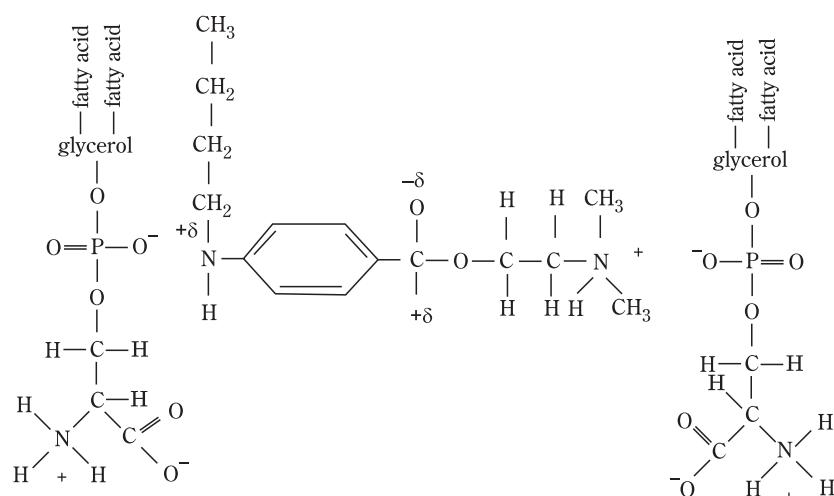


Fig. 5. Proposed model for the mechanism of complex formation between acidic phospholipids and local anaesthetics

FEINSTEIN M.B. 1964. *Reaction of local anesthetics with phospholipids*. J. Gen. Physiol., 48: 357-374. Reproduced from the J. of General Physiology by copyright permission of the Rockefeller University Press.

MAGNESIUM AND THE PHOSPHOLIPIDS

Our vision of the mechanism of the Mg anaesthetic effect is similar to that proposed by FEINSTEIN (1964) – Figure 6. Magnesium reversibly binds to the phosphate groups of two phospholipid molecules, decreasing the fluidity of the membrane and permeability. However, calcium can also bind to phospholipids, but in this way it would be enriched due to a stronger bond, which in turn can cause the cell to decrease. If the binding of magnesium to phospholipids was not reversible, then the anaesthesia would not disappear after some time. This temporal

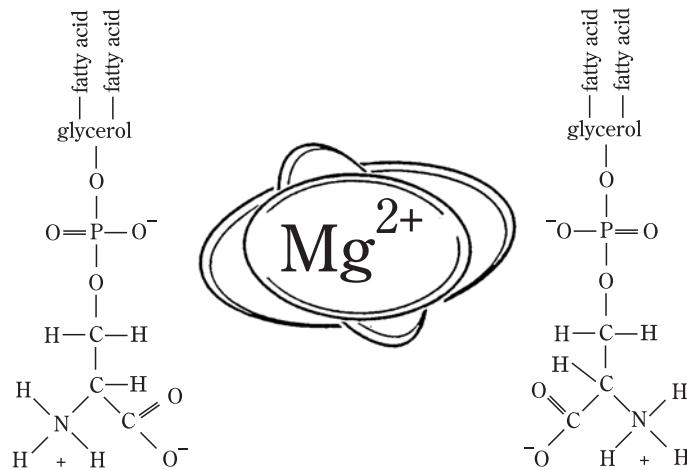


Fig. 6. Proposed model for the mechanism of complex formation between acidic phospholipids and local anaesthetics of magnesium (original)

effect can be seen on Figure 1, when the blocking of Ca decreases in time due to the „dilution” of magnesium.

The *in vitro* studies of RAYSSIGUIER et al. (1991) proved that membrane fluidity increased by 20-40% in the case of Mg deficiency. Concordant findings were also published by TONGYAI et al. (1989).

MAGNESIUM AND THE NEURO EXCITATION

Feeling of pain is based on excitatory neurotransmission. This is achieved by the acetylcholine transmitter between the pre- and postsynaptic terminals. In a relaxed status, acetylcholine can be found in vesicles. Vesicles are stabilized by magnesium, that is, magnesium prevents the opening of the membrane walls, thus acetylcholine cannot be released (Figure 7). Calcium ions can bind more strongly to the membrane than magnesium, therefore Ca can extrude Mg if present in sufficiently high concentration. This can cause the membrane to open and neuroexcitatory transmission can occur. A consequence of this is the inhibiting effect of calcium on anaesthesia. In a relaxed cell status, the Ca concentration is very low ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), so the stabilisation of Mg ($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) can come to effect (BALLA-KISS 1996). If the Mg concentration is increased by intravenous infusion, the effect of Ca cannot appear. The result of the increased Mg content is a decrease in the Ca influx, which favours anaesthesia. According MITANI (1992), this can also be expressed in terms of the narrowing of the Ca ion channel and blocking of Ca input.

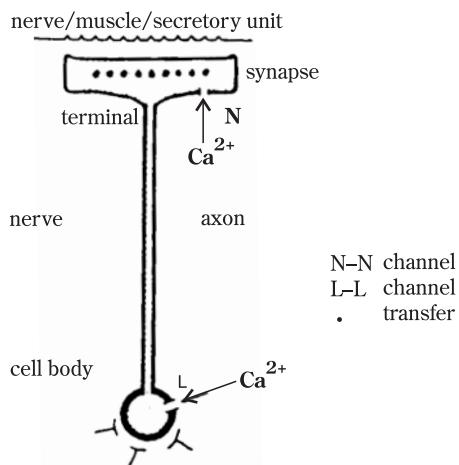


Fig. 7. Schematic representation of the Ca^{2+} requirements of activation processes in nerve cells
 MARIOTT J.F, WILLIAMS R.H. 1990. *Calcium antagonists of action and novel indications*.
 Pharmaceutical J., 244: 266-269, with permission from the Editor.

RELATION BETWEEN ANAESTHESIA AND ATP

Since the work of DuBois et al. (1943) we have known that ATP concentration of muscles and brain increases in anaesthesia initiated by either magnesium or ether, due to the lower activity of ATP-ase. The reason for this can be found in the changed Ca/Mg ratio. The activity of ATP-ase is enhanced by Ca ions, while Mg ions inhibit it. The reduced activity of ATP-ase is therefore a consequence of such interaction of Ca and Mg ions. This reduced activity leads then to a decrease in the rate of ATP decomposition, thus energy transmission decreases too. As all biological „movements” (muscle contraction, neuroexcitatory transmission, etc.) require energy, so when the energy supply dissipates, anaesthesia occurs.

The antagonistic effect of Ca and Mg ions to the ATP-ase activity was evidenced in the experiment of DuBois (1943) by the fact that when Ca treatment was also applied in ether or magnesium anaesthesia of rats, the accumulation of ATP was not observed, that is the inhibition of ATP-ase decreased.

CALCIUM CHANNEL BLOCKERS

Four types of Ca ion channels are known to exist in membranes. These are the RCO (receptor operated ~) and VCO (voltage operated ~) channels, where

the latter can be broken up into three subtypes: L (long lasting), T (transient or short acting) and N (neuronal). Out of these, only RCO and L types are sensitive to conventional Ca antagonist medicines. In contrast, magnesium inhibits the Ca transport through all types of channels (Figure 8). The N type channel can be found in the presynaptic terminal of the neuron (MARIOTT-WILLIAMS 1990), therefore this is the place of the most direct inhibition by magnesium (Figure 7). Based on the above reasons it is possible to conclude that magnesium is a general anticonvulsant anesthetic.

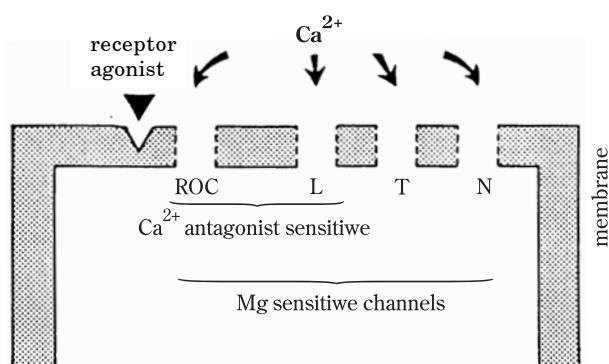


Fig. 8. Representation of the types of Ca^{2+} – channels involved in cellular activation. Receptor-operated channels (ROC) are activated by agonist-receptor combination and are partially sensitive to calcium antagonists. L (long lasting), T (transient) and N (neuronal) channels are activated by membrane depolarisation, though only L channels appear to sensitive to calcium antagonists

MARIOTT J.F., WILLIAMS R.H. 1990. *Calcium antagonism mechanisms of action and novel indications*. Pharmaceutical J., 244: 266-269, with permission from the Editor.

CONNECTION BETWEEN SERUM- AND CSF-MAGNESIUM

KIM et al. (1996) induced epileptic seizure by dosing lidocain intravenously. They observed that if the brain Mg level was increased by intra-cerebroventricular infusion then the lidocain threshold for seizure increased from 26 mg/body kg to 40 mg/body kg. By these *in vivo* rat experiments they proved the stimulus inhibiting effect of Mg. Intra-cerebroventricular infusion had to be used instead of intravenous one, because the Mg transport from blood to the brain was rendered almost impossible by the brain-blood-barrier (Figure 9). This is well reflected by HALLAK's (1998) equation describing the connection between CSF (cerebrospinal fluid) and serum Mg:

$$\text{Mg}_{\text{CSF}} = 2.2657 + 0.054 \text{ Mg}_{\text{serum}}$$

where Mg_{serum} concentration is in $\text{mg}\cdot\text{dl}^{-1}\text{dl}$ units.

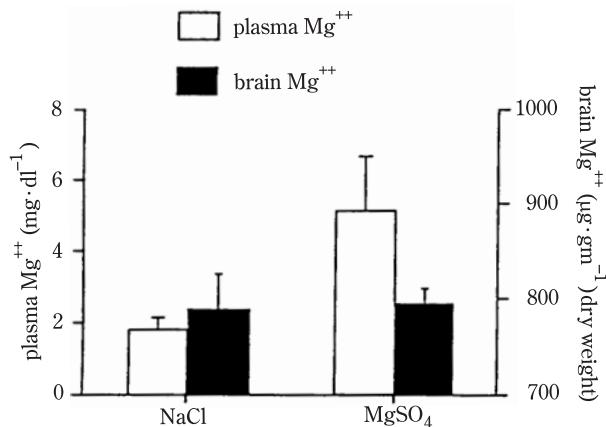


Fig. 9. Plasma and brain magnesium ion concentration after 5 days of continuous intravenous infusion of 0.9% NaCl or 50% $MgSO_4$. Despite an approximate threefold increase in plasma $[Mg^{2+}]$, brain $[Mg^{2+}]$ was unchanged

KIM Y.J., MCFARLANE C., WARNER D.S., BAKER M.T., CHOI W.W., DEXTER F. 1996. *The effect of plasma and brain magnesium concentrations on lidocaine-induced seizures in the rat.* Anesth. Analg., 83: 1223-12.

OPPELT et al. (1963) found that if the Mg content of serum in dogs was increased by 400% (after a 5 hour infusion), the Mg concentration in the cerebrospinal fluid (CSF) increased by max. 21%.

Also according to GHONEIM et al. (1970), magnesium enhances the efficiency of neuromuscular blocking agents, that is full anaesthesia can be achieved at a smaller concentration.

Experiments of BREYER-KANIG (1970) showed that Mg level of CSF in healthy ($2.41 \text{ mEqu} \cdot \text{dm}^{-3}$) and ill patients (epileptic seizure, cerebral tumour, meningitis, cerebrovascular disease, etc.) differed by 2-6% on average, but the extreme values overlapped, so the difference was not significant. They concluded that even a small (some %) change in the magnesium concentration of CSF resulted in serious neurological consequences. It appears, however, that this „slight” change in Mg concentration is big enough to stop preeclampsia spasms (THURNAU et al. 1987). This may explain why MANSFIELD-BOSÁNYI (1913) and later neurologists found no Mg level increase in the brain upon anaesthesia or narcosis.

EFFECT OF MAGNESIUM ON NMDA RECEPTORS

Magnesium can initiate anaesthesia through the inhibition of ion flow not only by its incorporation into the ion channel (phospholipids). Another pathway to block the ion channel is the inhibition of N-methyl-D-aspartate (NMDA) receptor which

opens the ion channel (HALLAK 1996). This can be achieved by hindering the binding of activating agents (e.g. glutamate, glycine, kainate) to the NMDA receptor. In addition to this, it helps the binding of inhibiting agents (e.g. MK-801). This is the reason why magnesium sulphate increases significantly (by 34%) the electronic excitatory threshold of the hippocampus, which causes neuro seizures (HALLAK 1992). It is to be noted, however, that the inhibition to excitatory neurons can be different in neurons of different locations even at the same Mg concentration.

CONCLUSION

Based on the above findings covering a wide range of research, we can explain the anaesthetic effect of Mg by the binding of magnesium to phospholipids and the consequent fluidity and permeability decrease of the membrane. This, at the same time, gives an explanation to the observed impact of Mg on the ion permeability of membranes too. Besides, it also blocks NMDA receptor, which is responsible for opening the ion channel; and this again leads to anaesthesia.

It can be stated, therefore, that the early theory of MANSFELD-BOSÁNYI (1913) for the mechanism of anaesthetic effect of magnesium, in which they reasoned the effect by the binding of Mg to the membrane („plasmahaut”), gained justification.

Acknowledgement

The authors thank prof. Zoltán Janka (Head of Department of Psychiatry of University of Szeged) for the valuable discussions.

REFERENCES

- ATTYGALLE D., RODRIGO N. 1997. *Magnesium sulphate for control of spasm in severe tetanus*. Anesthesia, 52: 956-962.
- BAC P., HERRENKNECHT C., DUPONT C. 1996. *Effects of magnesium-acetyltaurinate and morphine hydrochloride on plate test in Mg deficient mice*. Magnes. Res., 9: 239.
- BALLA Á., Kiss A.S. 1996. *Magnézium a biológiában, magnézium a gyermekgyógyászatban*. Csíkszereda, Pro Print Kiadó, 89.
- BREYER U., KANIG K. 1970. *Cerebrospinal fluid electrolyte disturbances in neurological disorders*. Neurology, 20: 247-253.
- COUNTINHO E.M. 1966. *Calcium, magnesium and local anesthesia*. J. Gen. Physiol, 49: 845-846.
- DICHT A., VIERLING W. 1991. *Inhibition by magnesium of calcium inward current in heart ventricular muscle*. Eur. J. Pharmacol., 204: 243-248.
- DUBRAY C., ALLONI A., BARDIN L., MAZUR A., RAYSSIGUER Y., ESCHALIER A. 1996. *Hyperalgesia induced by magnesium deficiency in rats*. Magnes. Res, 9: 238.

- DUBOIS K.P., ALBAUM H.G., POTTER V.R. 1943. *Adenosin Triphosphate in magnesium anesthesia.* J. Biol. Chem., 147: 699-704.
- FEINSTEIN M.B. 1964. *Reaction of local anesthetics with phospholipids.* J. Gen. Physiol., 48: 357-374.
- GHONEIM M.M., LONG J.P. 1970. *The interaction between magnesium and other neuromuscular blocking agents.* Anesthesiol., 32: 23-27.
- HALLAK M., BERMAN R.F., IRLENKAUF S.M., EVANS M.I., COTTON D.B. 1992. *Peripheral magnesium sulphate enters the brain and increases the threshold for hippocampal seizures in rats.* Am. J. Obstet. Gynecol., 167: 1605-1610.
- HALLAK M., IRLENKAUF S.M., COTTON D.B. 1996. *Effect of magnesium sulphate on excitatory amino acid receptors in the rat brain.* Am. J. Obstet. Gynecol., 175: 575-581.
- HALLAK M. 1998. *Effect of parental magnesium sulphate on excitatory amino acid receptors in the rat brain.* Magnes. Bull., 11: 117-131.
- JAMES M.F.M. 1992. *Clinical use of magnesium infusions in anesthesia.* Anesth. Analg., 74: 129-136.
- KIM Y.J., MCFARLANE, C., WARNER D.S., BAKER M.T., CHOI W.W., DEXTER F. 1996. *The effect of plasma and brain magnesium concentrations on lidocaine-induced seizures in the rat.* Anesth. Analg., 83: 1223-1228.
- MANSFELD G., BOSÁNYI S. 1913. *Untersuchungen über das Wesen der Magnesiumnarkose.* Pflügers. Arch. Physiol. des Menschen der Tiere, 152: 75-80.
- MARRIOTT J.F., WILLIAMS R.H. 1990. *Calcium antagonism mechanism of actions and novel indications.* Pharm. J., 244: 266-269.
- MELTZER S.J., AUGER J. 1906. *Physiological and pharmacological studies of magnesium salts II.* Am. J. Physiol., 15: 387-405.
- MITANI K. 1992. *Relationship between neurological diseases due to aluminium load, especially amyotrophic lateral sclerosis and magnesium status.* Magnes. Res., 5: 203-213.
- OPPELT W.W., MACINTYRE I., RALL D.P. 1963. *Magnesium exchange between blood and cerebrospinal fluid.* Am. J. Physiol., 205: 959-962.
- RAMATHYM J., SIBAI B.M., PILLAI R., ANGEL J.J. 1988. *Neuromuscular transmission studies in pre-eclamptic women receiving magnesium sulphate.* Amer. J. Obstetrics Gynecol., 148: 951-963.
- RAYSSIGUIER Y., GUEUX E., MOTTA C. 1991. *Magnesium deficiency effects on fluidity and function of plasma and subcellular membranes.* In: *Magnesium-A relevant Ion.* B. LASSEUR-J.DURLACH Eds., John Libbey, London, 311-319.
- TONGYAI S., RAYSSIGUIER Y., MOTTA C., GUEUX E., MAUROIS P., HEATON F.W. 1989. *Mechanism of the increased erythrocyte membrane fluidity during magnesium deficiency.* Am. J. Phys. C., 257: 270-276.
- THURNAU G.R., KEMP D.B., JARVIS A. 1987. *Cerebrospinal fluid levels of magnesium in patients with preeclampsia after treatment with intravenous Mg sulphate.* Am. J. Obstet. Gynecol., 157: 1435-1438.

S.A. Kiss, Z. Galbács, G. Galbács

THE ROLE OF MAGNESIUM IN THE SUPPOSED MECHANISM OF ANAESTHESIA

Keywords: anaesthesia, fluidity, ion transport, magnesium, membrane.

Abstract

The anaesthetic, narcotic effect of magnesium has been discussed since the publication of MELTZER-AUGER (1906), but its mechanism has not been clarified. Since then, other investigations have also been performed, but none of the publications has explained the issue. We propose a mechanism analogous to the studies made by FEINSTEIN (1964), who examined organic compounds showing anaesthetic effects. Our view is that magnesium abridges two phospholipids of the opposite sides of the membrane through their phosphate groups. This binding results in membrane rigidity, which makes the ion permeability provided by the ion channel and/or carrier decrease or discontinue, thus the halting of the Na^+ , K^+ and Ca^{2+} ion flow eventually causes an anaesthetic effect. Another possible pathway is that magnesium ions block the activity of N-methyl-D-aspartate (NMDA) receptor to control the ion channel, which also lowers the permeability of the membrane.

Anna Sołtys¹, Beata Barabasz-Krasny², Krzysztof Lelek³

WATER THERAPY IN THE FORMER SPA OF OJCÓW

¹Ojców National Park, 32-047 Ojców 9

²Departament of Botany, Institute of Biology, Pedagogical University
in Cracow, 31-054 Cracow, Podbrzezie 3

³Faculty of Earth Science, University of Silesia

INTRODUCTION

Ojców is a small village situated 25 km NW of Cracow. The village borders stretch over part of a picturesque karst valley of the Prądnik stream, with numerous deep gorges and limestone rocks, dating back to the Jurassic period. Some naturalists used to name Ojców the Polish Switzerland. There is unique abundance of natural, cultural and landscape elements concentrated in a small area (PARTYKA 2004).

Józef Dietl, a professor of a medical clinic in Cracow, bewitched by the valley wrote: “(...) a great abundance of flora at the banks of the stream, on the meadows and even in the forests strikes here – abundance which appears here in such a variety, with such an amazing magnificence of colour and with such a luxuriance, which is hardly noticed in any other areas of the southern zone (...)” (DIETL 1858). Beautiful landscape, abundance of the nature, clean air and numerous springs made Ojców turn into a popular spa in the 19th century Ojców. In 1858 professor Dietl considered Ojców as one of the main spas in the area of the Kingdom (MIERZYŃSKI 1895).

The aim of this study is to present the ways and methods of water therapy, exploiting physicochemical features of the spring waters, used in the former spa in Ojców.

HISTORY OF THE SPA OF OJCÓW

In 1855, Lucjan Kowalski, at that time the owner of the village Jakimowice, decided to fund a health resort in Ojców. The resort building consisted of 20 rooms, 4 bathrooms and a dinning hall. In 1859, after Ojców had been purchased by count Aleksander Przezdziecki, a Small Spa Bath over the Prądnik was erected and hot baths equipment was mounted in the Pod Łokietkiem Hotel. Besides, a Hydropathical Unit, which had been previously established by L. Kowalski in the Sybilla House, still operated. The health unit in such a state functioned until the January Uprising (1863), when it was burnt down (WOJTASZEK 2001).

At the times of count Ludwik Krasiński the splendour of Ojców as a spa was regained. The description of Ojców of 1895 mentioned 10 houses, 2 hotels, an inn and a lodge – altogether 320 rooms for guests and the patients (WOJTASZEK 2001). The same year a three-storey Hydropathical Unit called the Goplana, with 60 rooms, was built at the foot of Zamkowa Mountain. At first it was called the Balneology, later renamed as the Hydrotherapy Unit (DOBROZIŃSKI 1896, NOWAK 2004) – Photo 1. Professor Domański (a neurologist and head of the Department of Neurology of Jagiellonian University) became the head doctor. He visited the spa once a week, while dr Michalewski was a residing doctor. The man who ran the unit was a pioneer of Polish balneology, dr Stanisław Niedzielski (MITKOWSKA 1995, NOWAK 2004).



Photo. 1. Hydropathic Institute "Goplana" – spa house
Fot. 1. Zakład Hydropatyczny „Goplana” – dom zdrowowy

Therapeutic seasons lasted from 30th of May until 30th of September, although the Hydropathical Unit functioned all year long. It served about a hundred of resident patients a year, and the number of all patients was rising every year. The annual number of patients for the three-year period of 1894–1896 reached 1500 (DOBROZIŃSKI 1896), in 1935 it rose to 3750 while in 1936 it equalled 4090 (PRZYWIECZERSKI 1946).

Until World War Two, the spa of Ojców developed vigorously. It was officially recognized as a spa by the Polish government in 1927. As the years went by the recreational function of Ojców started to dominate over the therapeutic one, which caused the spa to fall into decline. In 1937 the Goplana spa house, which then needed a general repair, was demolished. At that time there was a plan to relocate spa buildings to the nearby village of Złota Góra. But after 1945, when the property of the Czartoryski family was nationalised, Ojców lost the status of a spa (PARTYKA 1988).

REASEARCH OF CHARACTERISTICS OF OJCÓW WATERS

We can distinguish the following water sites in Ojców: springs, streams, mill races (running waters) and fish ponds (artificial), small periodical water reservoirs and wetlands (stagnant waters). There are relatively many springs and they are represented by all ecological types: rheocrens, limnocrens and helocrens as well as mixed types. However the rheocrenic type dominates there. The Prądnik and the Sąspowka streams, represent a karst type of streams, with a stable flow and minor fluctuation of the water level during the year. The temperature of waters is low 5.8–11.1°C; in the streams it oscillates around 8°C (SZCZĘSNY, DUMNICKA 1997).

One of the first studies on the characteristics of the Ojców waters was carried out by dr ALEKSANDER MARJAN WEINBERG (1887). In his work „*Clinics of Ojców I. New-found ferruginous water*”, he rated Ojców waters from the Czajowice farm as highly mineralised, comparing to other well known spas (Table 1, Figure 1).

Table 1
Tabela 1

Comparison of iron and mineralization of waters in Ojców with famous spa resorts,
by A.M. WEINBERG (1887) [mg·dm⁻³]

Porównanie zawartości żelaza i mineralizacji wód w Ojcowie z wodami innych uzdrowisk,
wg A. M. WEINBERGA (1887) [mg·dm⁻³]

Spa – Uzdrowisko	Constance components (mineral) Składniki (mineralne)	Metallic iron Żelazo metaliczne
Ojców (grange Czajowice) – folwark Czajowice	625	50
Żegestów	257.9	16
Königswarth	114.9	data unavailable – brak danych
Schwalbach-Wainbrunnen	155.8	data unavailable – brak danych
Schwalbach-Stahbrunnen	60.5	data unavailable – brak danych
Schwalbach	data unavailable – brak danych	23
Spa-Pouhon	49.3	59
Pyrmont	data unavailable – brak danych	18
Krynica	data unavailable – brak danych	10
Sławinek	data unavailable – brak danych	10

According to him, the streams of the Sąspowska Valley should have been recognised as the cleanest mountain waters, perfectly suitable for the purpose of therapies.

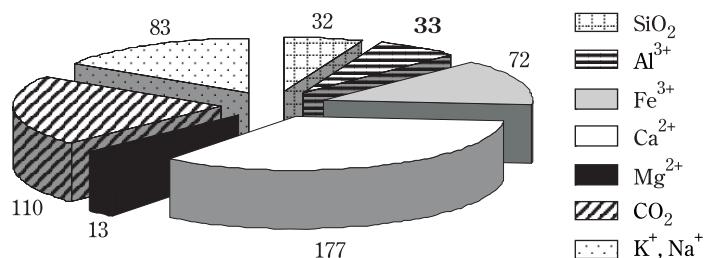


Fig. 1. Particular chemical composition of spring water in grange Czajowice ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
(by WEINBERG 1887)

Rys. 1. Skład chemiczny wody źródłanej z folwarku Czajowice ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
(wg WEINBERGA 1887)

Real mineral waters do not occur in Ojców, but there are many springs there. According to MIERZYŃSKI (1895), the drinking water there was the cleanest. The scientific proof of that cleanliness consisted of fair oxidation with influence of potassium permanganate on the organic material, which was assayed by Kubel and Tiemann's method of water testing, insignificant amount of nitric acid, with complete lack of ammonium and nitrous acid as well as lack or vestigial amounts of bacteria (Table 2). Mierzyński wrote that Ojców was somehow an example discrediting Koch's theory, which stated that a typhoid infection resulted from water drinking.. In some Ojców springs Mierzyński found small amount of iron ($6.1\text{--}10.2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) as $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$. However, these quantities of iron were insufficient to call the waters ferruginous mineral waters (MIERZYŃSKI 1895).

Chemical composition of the springs was also investigated between 1962–1963 and 1986–87 (DUMNICKA et al. 1990). The waters were at that time qualified as hydrogencarbonate – sulphate – calcium, with high contents of Ca^{2+} , exceeding $120 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. They were well oxygenated, and, simultaneously, high contents of CO_2 caused lowering of pH from 7.4 to 6.9. On the basis of those findings, we could assume that the waters were the subjects to quite strong man-made pressure. A high concentration of nitrates and phosphates, frequently above the limit of the first class of water purity, proves it. In the Prądnik and the Sąspówka, those concentrations are the highest in the upper course of streams and highly located springs.

According to the latest investigations, the spring waters of the Prądnik stream should be recognised as highly mineralised, with a large contents of HCO_3^- and Ca^{2+} (SIWEK 2004). The average value of the physicochemical features of this water is illustrated in the Figure 2.

Table 2
Tabela 2

Results of research into the main springs in Ojcow made by Z. Mierzyński at the end of 19th century (1895) in L. Nencki lab
(mg·dm⁻³)
Wyniki badań Z. Mierzyńskiego pod koniec XIX w. (1895) nad właściwościami głównymi
źródeł w Ojcowie w lab. L. Nenckiego (mg·dm⁻³)

Name of spring Nazwa źródła	Chemical study of quantity Badania ilości związków chemicznych							Microscopic study Badania mikroskopowe				
	CaO	MgO	Fe(HCO ₃) ₂	H ₂ CO ₃	Cl ⁻	H ₂ SO ₃	N ₂ O ₅	N ₂ O ₃ i (and) NH ₄	oxygeninity in mg permanga- nate utlenienie w mg nadmanga- niu	amount of colony grown in 1 cm ³ liczebność kolonii hodowanych w 1 cm ³ wody	amount of colony dissolving gelatine liczebność kolonii rozpuszczających żelatynę	amount of moulds liczebność pleśni
Urok	126	41	trace	162	2.6	22	-	-	3.2	16	-	-
Batory	136	32	trace	141	2.7	16	3.2	-	3.4	25	-	-
Ludwik	112	20	10,2	254	5.6	17	2,8	acid trace	4.6	*	*	*
Jannik	90	24	9,6	154	5.4	19	4,6	acid trace	4.3	128	-	5
Styr	95	35	trace	226	5.3	21	ślady trace	-	2.8	16	-	-
Wanda	132	37	6,1	291	8.9	18	-	-	3.2	23	-	-
Krakus	123	24	trace	263	5.4	22	-	-	2.2	-	-	-
Magdalena	146	37	trace	238	5.6	17	-	-	3.3	17	-	1
Jan	132	36	trace	249	5.9	18	-	-	2.1	-	-	-

* – vessel broken during research – naczynie stoczone w trakcie badań

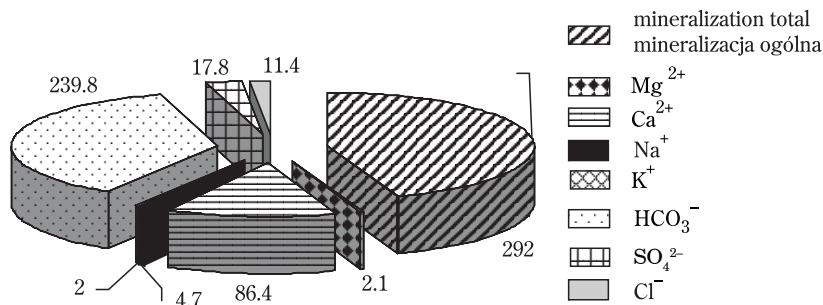


Fig. 2. Average values of physico-chemical features of spring water in Prądnik stream ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
(SIWEK 2004)

Rys. 2. Średnie wartości cech fizykochemicznych wody źródlanej z Prądnika ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$)
(SIWEK 2004)

METHODS OF WATER THERAPY APPLIED IN THE OJCÓW SPA

The first person who decided to use the water from Ojców springs for the purposes of therapy was Lucjan Kowalski. Professor Józef DIETL (1895) called him an empiricist, who practiced original therapy methods. Kowalski himself, not being a doctor of medicine, applied modified methods of Priesnitz from the University of Warsaw. According to his method, a patient was placed in a round steam (inhalation) chest with the head sticking out above the cover of the chest (the patient could sit or stand comfortably). Pipes connected the chests with copper boilers used to produce steam. The pipe running from the boiler split just before the chests. One part was directed into the chest, passing through a can filled with herbs, and the other part had a tube with a funnel-shaped ending and a linen bag tied, which the patient put on his head, inhaling the steam with the volatile oils. Separate pipes supplied spring water from a container situated at the ceiling, to each of the chests and to a shower room. The patient was in a steam bath at 56°C for half an hour, and the steam was saturated with volatile oils of St John's wort (*Hypericum perforatum*), which used to grow there abundantly. Next a rainy bath was applied, and after being previously cooled with a radial shower, the patient was wrapped up in dry blankets and given hot infusion of healing herbs to drink. After profuse sweating, cold showers were applied. Additionally, patients were advised to drink large amounts of spring water, before as well as after the baths (DIETL 1858). The therapies were carried out daily until the symptoms of a sickness receded. That original way of healing was applied between 1855–1863. In spite of the fact that the therapies were applied without the presence of a doctor, they brought positive results in curing arthritis, hemiplegia bilateralis, rheumatism, inflammation of joints, metabolism sicknesses, which was later confirmed by professor Dietl (MIERZYŃSKI 1985).

The methods of water therapy started in Ojców by Kowalski were developed and refined at the times when the Goplana Hydropathical Unit operated. In the basements of the Goplana there was a boiler, used to heat spring water, and a circulation system, preventing the installation from explosion. Water was supplied through galvanised pipes, which protected it from contamination with iron compounds. There was also an additional sediment container, in which reserves of water were stocked, in case of its stirring when water level was rising. A mechanical suction and force pump supplied the water to the level of the third floor. In the shower room there was an equipment for horizontal, parallel, general and partial showers, with a regulation of temperature and stream force. There was also a Winternitz device, the so-called cathedral, used for immediate change of temperature of the applied water (MIERZYŃSKI 1895).

The main area of therapeutic activities of the Hydropathical Unit embraced treatments which relied on natural qualities of spring waters. They were based on gaseous, saline, saline – gaseous, bran, lye, herbal, sludge, peat, needles of a conifer, mineral with H_2CO_3 and other baths. (KORCZYŃSKI 1934). The materials needed to such baths were available in a local pharmacy, at prices established by the Institute of Mineral Waters of United Pharmacists in Warsaw. Spring water at the temperature of 6–7°C was taken for the baths and heated in the circulation boilers up to 60°C. Baths in the Prądnik were not advised, because of its very low temperature equal 8–12°C (PIOTROWSKI 1931).

Wavy baths were available in specially prepared baths set up in a pond, through which the Prądnik flowed. The strength of a water stream was regulated, from a gentle one to so called 'sturzbad'. It could have also been directed to any part of the body (MIERZYŃSKI 1895). Moreover, special dietetic cuisine based on milk, whey, buttermilk, kefir, and even kumiss were applied in the therapies. In addition, drinking of spring water and much rest were advised (WOJTASZEK 2001). Additionally, all mineral waters, both Polish and foreign ones, were available in the unit (PIOTROWSKI 1931).

Waters containing significant amounts of $CaCO_3$ and insignificant amounts of $MgCO_3$, dissolved due to large quantity of H_2CO_3 , were applied in treating rickets, osteomalacia, enteritis and gastritis. On the other hand, water with increased amounts of Fe was advised in curing of anaemia. Some springs (for example the Jan), because of their chemical composition, were qualified as oxalate calcium radioactive mineral waters. Their radioactivity was expressed in the quantity of 3'9 Mach units [ME] in a litre of water (1 ME=0,364nCi·dm⁻³ JD). Because of the significant amount of calcium ions such water was applied to cure problems with the skeletal system resulting from deficiency of calcium in the organism, such as rickets, osteomalacia, and also in enteritis, diarrhea and in case of excessive acid production (PIOTROWSKI 1931). Apart from the above illnesses, also neurosis of cardiovascular system and alimentary canal, sicknesses related to metabolism, women's ailments, Basedow's disease, exhaustion and convalescence after sicknesses were cured in Ojców (PRZYWIĘCZERSKI 1946).

CONCLUSIONS

Many of the methods of water therapy presented above, once applied in the Ojców spa, today have only historical meaning. This is true especially about the therapeutic methods propagated by Lucjan Kowalski. Already at his times, professor Dietl warned against treating people with heart diseases, atherosclerosis and tuberculosis with Kowalski's methods, insisting on permanent presence of a doctor, who, as we know from historical sources, used to be absent in that unit (MIERZYŃSKI 1985). However, therapeutic baths of different kinds, propagated in Ojców and similar spas in the past, currently belong to a group of approved and commonly applied therapeutic treatments. Of course, they can be helpful only in a particular group of illnesses, as well as spa waters, which in fact have never occurred in Ojców. That fact could have been one of the many reasons for the ultimate decline of the Ojców spa.

REFERENCES

- DIETL J. 1858. *Zakład hydropatyczny w Ojcowie*. Drukarnia C. K. Uniwersytetu, Kraków, s. 1-70.
- DIETL J. 1895. *Uwagi nad zdrojowiskami krajowymi ze względu na ich skuteczność, zastosowanie i urządzenie*. Kraków, s. 345-363.
- DOBRZYSKI H. 1895. *Zdrojowiska, zakłady lecznicze i stacje klimatyczne w guberniach królestwa polskiego i najbliższych guberniach cesarstwa, oraz prywatne zakłady lecznicze w Warszawie*. Druk P. Laskaubera & W. Babickiego. Warszawa, s. 124.
- DUMNICKA E., SANECKI J., WOJTAŃ K. 1990. *Hydrobiologiczne badania potoku Sąspówka w Ojcowskim Parku Narodowym*. Prądnik. Muz. Szafera, 1: 153-158.
- KORCZYŃSKI L. 1934. *Polski almanach uzdrowisk. Polskie Towarzystwo Balneologiczne*. Drukarnia „Głos Narodu”, Kraków, s. 327-328.
- MIERZYŃSKI Z. 1895. *Ojców, uzdrowisko klimatyczne leśno-górskie*. Druk W. L. Anczyca i Spółki, Kraków, s. 1-70.
- MITKOWSKA A. 1995. *Uzdrowisko w Ojcowie i jego Park Zdrojowy*. Prądnik. Muz. Szafera, 10: 110-115.
- NOWAK J. 2004. *Ojców za Zawiszów, Krasińskich i Czartoryskich 1887-1945*. W: *Zróźnicowanie i przemiany środowiska przyrodniczo-kulturowego Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Kultura*. Red. J. PARTYKA. T. II. Wyd. OPN, Ojców, s.119-132.
- PARTYKA J. 1988. *Ojcowski Park Narodowy. Przewodnik*. Wyd. II. Sport i Turystyka, Warszawa, s. 44-47.
- PARTYKA J., TYC A. 2004. *Od Złotego Potoku do Ojcowa szlakiem wyprawy naturalistów z 1854 r.* Wyd. S-GRAF, Kraków, s. 96.
- Piotrowski H. 1931. *Przewodnik zdrojowo-turystyczny*. Wyd. Zjednoczonych Pracowników Niewidomnych Rzeczypospolitej Polskiej, Warszawa, s. 185-206..
- PRZYWIECZERSKI W. 1946. *Uzdrowiska polskie. Związek Uzdrowisk Polskich. „Biblioteka Polska”*, Bydgoszcz, s. 186-188.
- SIWEK J. 2004. •ródła w zlewniach Prądnika, Dłubni i Szreniawy. Naturalne i antropogeniczne uwarunkowania jakości wód. IGiGP UJ, Kraków, s. 98.
- SZCZĘSNY B., DUMNICKA E. 1997. *Ekosystemy wodne Ojcowskiego Parku Narodowego. Operat ochrony ekosystemów wodnych Ojcowskiego Parku Narodowego (msc.)*, Kraków, s. 1-3.

-
- WEINBERG A. M. 1887. *Zasoby lecznicze Ojcowa*. Warszawska Drukarnia i Litografia, Warszawa, s. 1-8.
- WOJTAŠEK T. 2001. *Krakowskie uzdrowiska*. Krak. Stud. Mał., Kraków, 5:41-64.

Anna Sołtys, Beata Barabasz-Krasny, Krzysztof Lelek

WATER THERAPY IN THE FORMER SPA OF OJCÓW

Key words: Hydrotherapeutic Institute, therapeutic bath, spring waters, Ojców spa.

Abstract

The Ojców spa functioned from 1855 until World War Two. The research conducted in the area of chemical properties of the spring water in Ojców showed that they were highly mineralized and contained large amounts of Ca^{+2} and H_2CO_3 . The spring water properties were used in treatments in the former Hydrotherapeutic Institute. Treatments include: vapour bath, salt bath, vapour-salt bath, bran bath, basic bath, herbal bath, mud bath, peat bath, needle bath, mineral bath with H_2CO_3 etc. Furthermore, patients received dietetic food and were recommended to drink spring water and have much rest.

TERAPIA WODNA W DAWNYM UZDROWISKU W OJCOWIE

Słowa kluczowe: Instytut Hydroterapii, kąpiel terapeutyczna, wody źródlane, uzdrowisko w Ojcowie.

Abstrakt

Uzdrowisko w Ojcowie działało od 1855 r. do drugiej wojny światowej. Badania nad właściwościami chemicznymi wód źródłanych w Ojcowie wykazały, że są to wody wysoce mineralizowane, o dużej zawartości Ca^{+2} i H_2CO_3 . Właściwości tych wód wykorzystywano w działającym w Ojcowie Instytucie Hydroterapii. Wśród stosowanych zabiegów były kąpiele parowe, kąpiele solne, kąpiele parowo-solne, kąpiele otrebowe, kąpiele podstawowe, ziołowe, błotne, torfowe, igłowe, mineralne z H_2CO_3 , itp. Ponadto, pacjenci otrzymywali specjalną dietę, a także zalecano im picie wody źródłanej i dużo odpoczynku.

**Magdalena Zaborowska, Jadwiga Wyszkowska,
Jan Kucharski**

MICROBIOLOGICAL ACTIVITY OF ZINC-CONTAMINATED SOILS

**Chair of Microbiology
University of Warmia and Mazury in Olsztyn**

INTRODUCTION

The ecological effects of increased accumulation of heavy metals on natural environment have received much attention recently. This problem is encountered not only in industrialized regions, but also in farmlands as a result of the application of mineral fertilizers, crop protection chemicals, composts and sewage used for soil amendment (TERELAK et al. 2000). Due to the increasing significance of zinc in electrotechnology and many other branches of industry (ANDRZEJAK 2001), there is a justified fear that the emission of this metal to the environment may increase.

The increase in heavy metal concentrations in the natural environment (soil, water and air) poses a serious threat to normal growth and development of all living organisms. Soil holds a special position among the components of the biosphere. Numerous polluting substances, including heavy metals, accumulate in soil, which performs the role of a protective filter preventing their further penetration to waters as well as the migration of volatile compounds. Zinc present in excessive quantities becomes a destructive factor, having a toxic effect on humans, animals, plants and microorganisms, as well as an inhibitory effect on soil enzymes (WELP 1999, NOWAK et al. 2000a, NOWAK et al. 2000b, LANDI et al. 2000, WYSZKOWSKA 2002, WYSZKOWSKA, KUCHARSKI 2004).

prof. dr hab. Jan Kucharski, Warmia and Mazury University in Olsztyn, Chair of Microbiology, 10-727 Olsztyn, Pl. Łódzki 3, Poland, E-mail: hyperlink “mailto:jan.kucharski@uwm.edu.pl” jan.kucharski@uwm.edu.pl.

ZINC IN THE SOIL ENVIRONMENT

The concentrations of elements found in soil are dependent, to a high degree, on the granulometric composition, type and kind of soil (KOWALKOWSKI, BUSZEWSKI 2002). Podzolic soils developed from sand, light loam and heavy loam contain on average to 30 mg Zn·kg⁻¹, 60 mg Zn·kg⁻¹ and 80 mg Zn·kg⁻¹, respectively. Globally, mean zinc concentrations in soil range from 30 to 235 mg·kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999). Compact loamy, alluvial, silty and loess soils, heavy soils on flysh as well as soils formed on pre-Quaternary carbonate and sulfide rocks are rich in zinc (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999, TERELAK et al. 2000). The parent rock has a significant effect on the zinc content of soil. Zinc concentrations are usually higher in soils formed on alkaline rocks, compared with soils developed from granite. In brown acid soils the zinc content decreases with depth (SZERSZEN et al. 1991).

Soil holds a special position among the components of the biosphere. Numerous polluting substances, including heavy metals, accumulate in soil. The elements that penetrate into soil may undergo sorption by the mineral-organic sorption complex, or biological accumulation. In alkaline soils heavy metal ions may precipitate to form insoluble compounds (FOTYMA, MERCICK 1995). Another group of processes that increase the mobility of elements include desorption, solubility and mineralization of organic compounds (DUBE et al. 2001).

Zinc ions form mobile mineral and organic-minerals bonds in soil (TERELAK et al. 2000), so zinc concentrations in ferruginous and manganese concretions may reach even 2500 mg·kg⁻¹ and 5500 mg·kg⁻¹ respectively (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999). Zinc is characterized by high migratory activity in soil, but is less able than other elements to form stable complexes with organic compounds. This is confirmed by its position in the bioactivity series of soil elements (BARABASZ et al. 1998): according to mobility: B > V > Zn > Ni > Cd > Mn > Cu > Cr > F > Pb, according to the stability of organic complexes: U > Hg > Pb > Cu > Ni > Co > Cd > Zn > Mn > Cr.

The ability of soil to bind heavy metal cations is affected by a variety of physicochemical and biological factors, primarily by soil reaction (BÄÄTH 1989, KOWALKOWSKI, BUSZEWSKI 2002), oxidation-reduction potential, cation exchange capacity and humus content (ZHANG et al. 1997, KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999).

Zinc solubility is inversely proportional to the presence of organic compounds in soil (ANDRZEJEWSKI, DOREGOWSKA 1986). Fulvic acids exhibit a high sorption capacity for metals. The stability of bonds increases along with an increase in the soil pH, and can be ordered as follows (MERCICK, KUBIK 1995): Fe³⁺ > Al³⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺ > Co²⁺ > Pb²⁺ = Ca²⁺ > Zn²⁺ > Mn²⁺ > Mg²⁺.

In the process of cation binding in soil an important role is also played by clay minerals. BADURA et al. (1984) demonstrated that clay particles which usually have a negative electric charge attract great numbers of cations. Illite (Hydromi-

ca) and kaolinite (Kandite) bind cations according to the following order: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ and $\text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, respectively.

Like other elements, zinc forms three types of speciations in the soil solution: single Zn^{2+} ions, complexes with inorganic ligands, e.g. ZnCl^+ , ZnOH^+ , as well as complexes with soluble organic matter (KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1999). KABATA-PENDIAS and PENDIAS (1999) reported that the zinc content of arable soils increases gradually at a rate of $1.5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ per 10^{-1} years.

IMPACT OF ZINC ON SOIL MICROORGANISMS

Zinc is indispensable for the metabolism and growth of microorganisms. Just like iron, copper or cobalt ions, zinc is required in order to maintain ion concentration gradients on both sides of the cytoplasmatic membrane as well as to preserve the stiffness of its structure (STOHS, BAGCHI 1995). In addition, zinc participates in the synthesis of nucleic acids and in the aggregation of ribosomes (CHMIELOWSKI, KŁAPCIŃSKA 1984).

The mechanisms of heavy metal uptake in soil may be divided into three groups:

- 1) related to the specific transport of metal ions with the participation of binding proteins and carriers located in the membrane (CHMIELOWSKI, KŁAPCIŃSKA 1984, BINET et al. 2003),
- 2) related to the synthesis and release of chelating compounds that bind and transport dissolved ions in the environment (CHMIELOWSKI, KŁAPCIŃSKA 1984),
- 3) related to non-specific metal accumulation, i.e. to ion sorption within surface mucus and binding to biopolymers of the cell membrane (CHMIELOWSKI, KŁAPCIŃSKA 1984, LEDIN 2000).

CorA metal ion transporters (MIT) contribute to the non-specific transport of ions, including zinc. The MgtE transport system, found in some Gram-positive and Gram-negative bacteria, also belongs to this family. Substrate-specific transport of Zn^{2+} ions from the outside to the inside of a cell by RND proteins is also responsible for the outflow of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} and Fe^{2+} with the participation of CDF proteins. In such a situation metals undergo mitochondrial detoxification (NIES 1999). If microorganisms do not produce special metabolites able to bind and inactivate a given metal, these processes lead to their death (BADURA 1984, BÄÄTH 1989).

Microorganisms have different defence mechanisms against heavy metals, such as methylation of mercury, tin, arsenic, selenium or tellurium ions which permits the formation of volatile methyl derivatives of metals (CHMIELOWSKI, KŁAPCIŃSKA 1984). Heavy metals tolerance is also dependent on the properties of the cytoplasmatic membrane containing porins – specific proteins that participate in acti-

ve transport (SKŁODOWSKA 2000), as well as on the presence of R plasmid and bacterial mucus – extracellular polymers increasing the viscosity in the environment (BADURA 1984). According to UNZ et al. (1996) and LEDIN (2000), one of the factors activating metal immobilization is an increased concentration of polyphosphates (zinc-binding polymers) in microbial cells.

The introduction of various forms of heavy metals to soil causes abiotic stress that impacts the growth, morphology and metabolism of soil microorganisms due to functional disorders, protein denaturation or cell membrane damage. In consequence, metals may reduce the quantity and activity of microbial biomass (BROOKES et al. 1984). PACHA and GALIMSKA-STYPA (1986) conducted tests on DNA repair ability in *Bacillus subtilis* using salts of cadmium, zinc, copper and lead. These authors found that only cadmium salts had mutagenic properties, while zinc and other metals did not cause DNA damage.

According to SKŁODOWSKA (2000), heavy metal toxicity may manifest in blocking the functional groups in enzymes, dislodging of metals indispensable for proper cell metabolism (cadmium replaces zinc, zinc replaces magnesium) as well as in inducing conformational changes in polymers.

Sensitivity of microorganisms to heavy metal contamination of the soil solution may very widely (CHMIELOWSKI, KŁAPCIŃSKA 1984, ROST et al. 2001). BARABASZ et al. (1997) reported that the different responses of microorganisms to particular metals resulted from differences in the composition of their metabolites, which formed stable deposits or chelates with metal ions. The influence of metal ions on microorganisms depends also on the kind and concentration of metal, and on the quantity of accompanying ions (CABRERO et al. 1997). NIES (1999) and BINET et al. (2003) demonstrated that zinc uptake by the cell membrane in *Escherichia coli* was possible thanks to the magnesium transport system. Zinc ions behaved along the same lines in *Klebsiella aerogenes* (BADURA 1984).

Many microorganisms, mostly fungi, show high resistance to heavy metals. In the experiment performed by WYSZKOWSKA and KUCHARSKI (2003a) microbial counts increased 2.5-fold in soil contaminated with these xenobiotics (Table 1). JASIEWICZ et al. (1997) did not observe any negative effect of elevated concentrations of zinc, cadmium and lead on the counts of soil fungi, either. In addition, Zn^{2+} ions had a positive impact on the increment in the biomass of *Fusarium culmorum* and *Fusarium avenaceum* (PRZEPIĘDZIECKI et al. 1991). According to GALUS (1997), some metals (Al, Fe, Mo, Pb) stimulate while other (Cd, Co, Ni, Se) inhibit mycelium growth. SKŁODOWSKA (2000) stressed the role of specific mechanisms responsible for enhanced heavy metal resistance of fungi, as compared with bacteria. These mechanisms include enzymatic transformation of metal ions, formation of vacuoles in which these ions are immobilized in the form of polyphosphates, and increased melanin production.

MISHRA and CHAUDHURY (1996) proved that adsorption of Zn^{2+} ions by *Penicillium* sp. biomass is affected by various factors, such as soil pH, initial concen-

Table 1
Tabela 1

Influence of heavy metals on number of microbes in soil (cfu·kg⁻¹d.m.)
Wpływ metali ciężkich na liczebność drobnoustrojów w glebie (cfu·kg⁻¹s.m.)
(WYZĘKOWSKA, KUCHARSKI 2003a)

Groups of microorganisms Grupy drobnoustrojów	Kind of metal – Rodzaj metalu															
	Cr(III)				Zn				Pb				Hg			
	doses of heavy metals (mg·kg ⁻¹ soil) – dawki metali ciężkich (mg·kg ⁻¹ gleby)				LSD NIR				LSD NIR				LSD NIR			
0*	40	80	LSD NIR	0*	500	1000	LSD NIR	0*	500	1000	LSD NIR	0*	10	20	LSD NIR	
Oligotrophic bacteria 10 ⁸ Bakterie oligotroficzne 10 ⁸	92.6	51.9	51.3	21.5	92.6	115.6	63.2	24.1	92.6	84.0	48.2	19.9	92.6	90.2	89.9	r.n.
Copiotrophic bacteria 10 ⁸ Bakterie kopiotroficzne 10 ⁸	95.7	51.9	49.4	18.4	95.7	85.0	49.3	23.9	95.7	62.2	57.7	16.7	95.7	94.4	89.9	r.n.
Cellulolytic bacteria 10 ⁶ Bakterie celulolityczne 10 ⁶	36.8	38.7	31.4	5.6	36.8	94.9	92.9	7.4	36.8	57.4	43.4	7.5	36.8	26.5	21.8	4.7
Ammonifying bacteria 10 ⁹ Bakterie amonifikacyjne 10 ⁹	18.4	17.0	11.5	1.6	18.4	18.4	13.0	1.6	18.4	12.6	7.4	1.5	18.4	16.1	15.9	0.9
Immobilizing bacteria 10 ⁸ Bakterie immobilizujące 10 ⁸	53.6	44.5	37.1	5.0	53.6	72.0	37.1	5.8	53.6	100.7	86.9	10.0	53.6	54.4	40.8	5.7
Azotobacter spp. 10 ³	3.1	0.0	0.0	0.6	3.1	0.0	0.0	0.6	3.1	0.0	0.0	0.6	3.1	0.0	0.0	0.6
Actinomycetes 10 ⁹ Promieniowce 10 ⁹	12.4	11.3	10.8	0.8	12.4	14.7	8.0	1.7	12.4	12.4	9.0	1.3	12.4	21.0	22.8	1.5
Fungi 10 ⁶ Grzyby 10 ⁶	7.6	8.7	15.8	1.1	7.6	8.6	19.2	0.8	7.6	5.5	5.5	1.2	7.6	9.3	6.7	1.3

* 0 – soil not contaminated with heavy metals – gleba niezanieczyszczona metalami ciężkimi

r.n. – differences not significant – różnice nieistotne statystycznie

trations of metal ions, biomass quantity and temperature. Higher soil acidity and larger amounts of biomass markedly reduce metal adsorption. According to AHUJA et al. (1999), blue-green algae of the species *Oscillatoria angustissima* can be used as biosorbents for zinc.

Just like fungi, members of the order Actinomycetales are among microorganisms most resistant to heavy metals due to their adaptability, ability to immobilize metal ions in the cell wall or to adsorb them on the surface of hyphae. SMYŁA (1995) determined the sensitivity of Streptomyces strains to some heavy metals based on growth inhibition zones, and suggested the following toxicity series: Hg > Cd > Cu > Zn > Ni > Pb.

SKŁODOWSKA (2000) found that mercury and silver are most toxic to bacteria, while *Thiobacillus ferrooxidans* is highly resistant to high concentrations of zinc ($17\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil) and copper ($12\,000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil) due to the presence of metallothioneins binding these two elements.

WYSZKOWSKA and KUCHARSKI (2003a) demonstrated that soil contamination with heavy metals contributed to the inhibition of the growth of oligotrophic ($\text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr}_{(\text{III})} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$), copiotrophic ($\text{Cd} > \text{Ni} > \text{Cr}_{(\text{III})} > \text{Zn} > \text{Cu}$), ammonifying ($\text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cr}_{(\text{III})} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Hg}$) and nitrogen-immobilizing ($\text{Zn} > \text{Cr}_{(\text{III})} > \text{Hg} > \text{Cu}$) bacteria, as well as Actinomycetales ($\text{Cu} > \text{Cr}_{(\text{III})} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Pb}$). A significant negative correlation between microbial counts and the degree of soil contamination with Zn, Pb and Cd was observed by STRZELEC (1997), who found that bacteria of the genus *Azotobacter* were most sensitive to metals (Table 1).

Soil contamination with zinc may modify the qualitative composition of bacteria through selection of less resistant strains or via population adaptation to the existing conditions. In a study by MOFFETT et al. (2003) $400 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ was introduced to soil. Stress caused by the toxicity of this metal reduced the pool of microbial species, which were dominated by Gram-positive bacteria. According to BADURA (1984), these bacteria are least resistant to heavy metals.

The group of microorganisms most sensitive to soil contamination with heavy metals are nitrifying bacteria (BÄÄTH 1989). The nitrification process (SIMEK 2000) is one of the main links in the nitrogen cycle. It is referred to as biological oxidation of ammonia to nitrite and nitrate. Under anaerobic conditions NO_2^- and NO_3^- anions may undergo denitrification or become easily leached from the soil (PAKALE, ALAGAWADI 1995). Both processes are inhibited in the presence of heavy metals. WILSON (as cited in BARABASZ 1986) reported that the nitrification process was limited following zinc introduction to soil ($1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$). BENBI et al. (1996) demonstrated that doses of 200 and $400 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil were sufficient to reduce mineral nitrogen concentration, inhibit nitrification and increase NH_4^+ accumulation.

SINGHA et al. (1998) made an attempt to determine nitrogen metabolism in sewage sludge. These authors found that cadmium is six-fold and eight-fold stronger as an inhibitor of nitrification and ammonification, respectively, compared to

zinc. During sixteen weeks of soil incubation metals reduced the activity of nitrification and ammonification to 86.1% and 44.2% respectively. GUPTA and CHAUDHRY (1994) demonstrated that the transformation of N-NH₄ to N-NO₃ may be modified both by ion metals and temperature. The series of metal toxicity was as follows Hg > Zn > Ni > Pb.

According to BARABASZ (1986), zinc is not the strongest inhibitor of denitrification since it has lower toxicity against *Pseudomonas* sp. than copper.

IMPACT OF ZINC ON THE ACTIVITY OF SOIL ENZYMES

The sources of soil enzymes are microorganisms as well as higher organisms: plants and animals (KUCHARSKI 1997). Their adsorption on mineral clays and humus substances is associated with a decrease in activity as well as an increase in stability and resistance to denaturation and proteolysis (GOŁĘBIOWSKA, GRZYB-MIKLASZEWSKA 1991). The activity of soil enzymes is affected by numerous environmental factors, such as temperature, humidity, pH (BADURA et al. 1984), plant cover (GAJDA et al. 2000), and heavy metal emissions (FRANKENBERGER et al. 1983).

Zinc is indispensable for numerous organisms, including microbes, because many enzymes found inside cells require adequate quantities of zinc for proper functioning. Zinc is present in over 300 enzymes representing six different classes (MC CALL et al. 2000). Zinc-containing enzymes are, among others, carbonate anhydrase, alkaline phosphatase, carboxypeptidase, dehydrogenases (aldehyde dehydrogenase, 3-phosphoglyceric dehydrogenase, alcohol dehydrogenase, glutamate dehydrogenase), fructosediphosphate aldolase, superoxide dismutase (ŚWIĄTKIEWICZ, KORELESKI 2001), DNA and RNA polymerases, and tRNA transferase (FOTYMA, MERCICK 1995). In the active center of alkaline phosphatase in *Escherichia coli* there are two gram atoms of zinc (BADURA 1984).

According to CORDOVA and ALVAREZ-MONA (1995), the role of zinc as a component of metalloenzymes may be considered in several categories, i.e. catalytic – zinc is needed to stimulate the enzymatic activity of, among others, carbonate anhydrase, carboxypeptidase, thermolysine and aldolase; structural – zinc stabilizes protein structure; regulatory – zinc may be an activator or inhibitor of enzymatic activity.

Among all enzymes found in the soil environment, the most significant role is played by oxidoreductases: dehydrogenases, nitrate reductase, polyphenoloxidases, catalase, peroxidases, hydrolases: esterases, alkaline phosphatase and acid phosphatase, phosphodiesterase, arylphosphatase, cellulase, β -glucosidase, invertase, protease, as well as amidases: urease and pyrophosphatase (KUCHARSKI 1997, MORENO et al. 2001).

The effect of heavy metals on soil enzymes may be direct or indirect. Heavy metals directly influence the activity of free extracellular enzymes, and indirectly –

the biosynthesis of enzymes by microorganisms, the composition of soil microbes (BURNS 1982), mycorrhiza (KRUPA 1996), production of root exudates and the release of enzymes from dead roots (KIELISZEWSKA-ROKICKA 2001).

The determination of enzymatic activity may provide the basis for soil quality evaluation, since enzymes are particularly susceptible to environmental changes (TRASAR-CEPEDA et al. 1998). Heavy metals present in soil in small amounts can stimulate enzymatic activity. However, having exceeded certain threshold values, they contribute to the inhibition of activity of microbes and extracellular enzymes (FRANKENBERGER et al. 1983).

According to JANUSZEK (1999), zinc is more toxic to soil microbes and enzymes than lead. This metal has a lower affinity to organic substance and thus is complexed to organic matter to a lower degree. KUCHARSKI (1992) determined the effect of increasing doses of zinc on the activity of soil microbes and reported that the activity of dehydrogenases and acid phosphatase was markedly reduced at $400 \text{ mg Zn} \cdot \text{kg}^{-1}$. It should be emphasized that in this study a simultaneous decrease in the counts of oligotrophic and copiotrophic bacteria, Actinomycetales or fungi was not observed.

Dehydrogenases are most sensitive to changes in the soil environment. Their activity measured with TTC as an oxidant reflects the activity of the entire microbial population (KUCHARSKI 1997). WELP (1999) tested the susceptibility of dehydrogenases to heavy metals and determined the following series of elements causing a 50% reduction in the activity of these enzymes: Hg (2mg) > Cu (35 mg) > Cr(VI) (71 mg) > Cr(III) (75 mg) > Cd (90 mg) > Ni (100 mg) > Zn (115 mg) > As (168 mg) > Co (582 mg) > Pb ($652 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ soil). DOELMAN and HAANSTRA (1989) ordered heavy metals according to their inhibitory activity against phosphatases: Zn > Cu > Cd > Ni > Pb > Cr. This series can be modified by clay minerals which absorb phosphatases and in this way weaken their activity (BOYD, MORTLAND 1985).

NOWAK et al. (2003) ordered the inhibitory effect of heavy metals on acid phosphatase and alkaline phosphatase as follows: $\text{Cu}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Sn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Co}^{2+}$, and $\text{Cd}^{2+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Se}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ respectively.

In a study conducted by WYSZKOWSKA and KUCHARSKI (2003b), soil contaminated with different metals (Table 2), including zinc, had lower enzymatic activity than uncontaminated soil, whereas the inhibitory impact of metals on particular enzymes was as follows:

- on dehydrogenases: Cu > Zn > Cr(VI) > Hg > Ni > Cd > Cr(III),
- on urease: Cu > Zn > Ni > Cd > Cr(III) > Cr(VI) > Hg,
- on acid phosphatase: Cu > Ni > Zn > Cd > Cr(III) > Cr(VI) > Hg,
- on alkaline phosphatase: Zn > Cu > Ni > Hg > Cr(VI).

Enzymatic activity is also affected by the kind of a chemical compound containing zinc. BADURA et al. (1984) found that zinc sulphate at a dose of $7500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ had a stimulating effect on cellulases, but reduced the activity

Table 2
Tabela 2

Influence of heavy metals on enzymes activity per 1 kg of soil d.m
Wpływ metali ciężkich na aktywność enzymów w 1 kg s.m. gleby
(WYSZKOWSKA, KICHANSKI 2003b)

Kind of enzyme Rodzaj enzymu	Kind of metal – Rodzaj metalu									
	Cr(III)			Zn			Pb			Hg
doses of heavy metals (mg·kg ⁻¹ soil) – dawki metali ciężkich (mg·kg ⁻¹ gleby)										
0*	40	80	LSD NIR	0*	500	1000	LSD NIR	0*	500	1000
Dehydrogenases Dehydrogenazy (cm ³ H ₂ ·d ⁻¹)	5.89	6.69	5.19	0.21	5.89	2.05	0.66	0.07	5.89	5.96
Urease Ureaza (mg N-NH ₄ ·h ⁻¹)	11.88	11.04	10.0	0.29	11.88	6.92	7.10	0.29	11.88	13.28
Acid phosphatase Fosfataza kwaśna (mmol PNP·h ⁻¹)	1.29	0.83	0.75	0.02	1.29	0.89	0.59	0.04	1.29	1.29
Alkaline phosphatase Fosfataza alkaliczna (mmol PNP·h ⁻¹)	2.62	3.07	2.63	0.07	2.62	1.86	1.09	0.04	2.62	2.95

* 0 – soil not contaminated with heavy metals – gleba niezanieczyszczona metalami ciężkimi

of dehydrogenases, similarly to the carbonate form. In soil with zinc sulphide dehydrogenase activity increased, while cellulase activity remained unchanged.

The problem of the impact of heavy metals on soil enzymatic activity was also discussed by OLSZOWSKA (1997), who focused on the effects of Zn, Pb and Cd emitted by zinc and lead works. This author showed that dehydrogenases, urease and asparaginase may serve as indicators of stress caused by chemical pollution of the ecosystem. BÄÄTH (1989) attributes this role to acid phosphatase.

KUCHARSKI (1994) proved that a high zinc content of soil decreases not only the activity of soil dehydrogenases and phosphatases, but also the activity of glucose dehydrogenase in cells of *Rhizobium leguminosarum*.

CONCLUSIONS

Beyond a doubt, soil is the most diverse though not the safest reservoir of microorganisms. Soil microbes are exposed to the destructive influence of heavy metals, including zinc. The sources of zinc may be rapid industrialization, mineral fertilization, crop protection chemicals as well as the application of composts or sewage sludge as soil amendments, regardless of possible consequences. The effects of zinc and other heavy metals on soil metabolism is relatively varied. This is related primarily to the granulometric composition of soil, pH levels and oxidation-reduction potential, cation exchange capacity and humus content. It should be also remembered that the natural amount of zinc in soil varies. Compact loamy, alluvial, silty and loess soils are richer in zinc, compared with soils developed from granite as a parental rock.

Excessive quantities of zinc in the soil environment cause abiotic stress, reducing the biodiversity of soil microbes. However, the presence of this element in soil has also some positive aspects. Zinc is required for the metabolism and growth of microorganisms because it stimulates, among others, the synthesis of nucleic acids. Moreover, soil microbes are able to defend themselves against heavy metals making use of more and more advanced mechanisms that protect them against death. Nevertheless, some groups of microorganisms, e.g. members of the genus *Azotobacter* and nitrifying bacteria, are very sensitive and can be used as reliable indicators of soil contamination.

The biological activity of soil can be also estimated using enzymes which perform the function of catalysts in the cycle of organic compounds and strongly respond to heavy metals present in excess in the soil environment. The disturbance of the soil biological equilibrium resulting from zinc contamination is reflected by the activity of dehydrogenases synthesized by living bacterial cells. These enzymes are believed to be the most reliable indicators of soil degradation. However, it should be noted that zinc, being a component of metalloenzymes, can inhibit but also stimulate enzymatic activity. This element is needed for the pro-

per functioning of, among others, carbonate anhydrase, carboxypeptidase, thermolysine and aldolase.

It seems promising that microorganisms are becoming more and more resistant to excessive amounts of heavy metals in the soil environment, and that some of them are successfully used in the process of bioremediation. The analysis of the results obtained by numerous authors suggests that the search for new indicators of soil contamination with the above xenobiotics should be continued.

REFERENCES

- AHUJA P., GUPTA R., SAXENA R., K. 1999. *Zn²⁺ biosorption by Oscillatoria agustissima*. Proc. Biochem., 34: 77-85.
- ANDRZEJAK R. 2001. Cynk. In: *Occupational diseases*. Ed. K. MAREK. PZWL, Warszawa, pp. 208-209 (in Polish).
- ANDRZEJEWSKI M., DOREGOWSKA M. 1986. *Humus-heavy metal complexes as a protective measure against soil contamination*. Roczn. Glebozn., 37(2-3): 323-332 (in Polish).
- BÄÄTH E. 1989. *Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review)*. Water, Air Soil Pollut., 47: 335-379.
- BADURA L., BORKOWY C., PACHA J. 1984. *Activity of some enzymes in soil subjected to the combined action of zinc sulfate and cadmium sulfate*. Acta Biol. Siles., 9(15): 84-94 (in Polish).
- BADURA L. 1984. *Degree of environmental pollution with industrial emissions and its ecological implications*. Post. Mikrobiol., 23(2): 31-62 (in Polish).
- BARABASZ W., CHMIEL M.J., GALUS A., PAŚMIŃKA I. 1998. *Chromium ecotoxicology*. Chem. Inż. Ekol., 5 (8-9): 665-574 (in Polish).
- BARABASZ W., GALUS A., OPALIŃSKA-PISKORZ J., SEPOŁ J., TOMASIĆ P. 1997. *Effect of metal ions on the increment and accumulation of Cd, Ni and Li in the biomass of Aspergillus flavus mycelium*. LINK. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 448a: 15-20 (in Polish).
- BARABASZ W. 1986. *Effect of heavy metals: Cd, Cu, Pb and Zn on the denitrification process in soil*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 297: 15-27 (in Polish).
- BENBI D.K., RICHTER J., VANI-CLEEMPUT O., HOFMAN G., VERMOESEN A. 1996. *Nitrogen mineralization kinetics in sewage water irrigated and heavy metal treated sandy soils*. Progr. in nitrogen cycling studies. Proc. of the 8th nitrogen workshop held at the University of Ghent, 5-8 September, 1994, 17-22.
- BINET M.R.B., MA R., McLEOD W., POOLE R.K. 2003. *Detection and characterization of zinc- and cadmium-binding proteins in Escherichia coli by gel electrophoresis and laser ablation – inductively coupled plasma-mass spectrometry*. Anal. Biochem., 318: 30-38.
- BOYD S.A., MORTLAND, M.M. 1985. *Urease activity on a clay organic complex*. Soil. Sci. Soc. Am. J., 49: 619-622.
- BROOKES P.C., MCGRATH S.P., KLEIN D.A., ELLIOTT E.T. 1984. *Effects of heavy metals on microbial activity and biomass in field soils treated with sewage sludge*. In: Environmental contamination united nations environment – programme. Red. CEP CONSULTANS, Edinburg, 574-583.
- BURNS R.G. 1982. *Enzyme activity in soil: location and a possible role in microbial ecology*. Soil Biol. Biochem., 14: 423-427.
- CABRERO A., FERNANDEZ S., MIRADA F., GARCIA J. 1997. *Effects of copper and zinc on the activated sludge bacteria growth kinetics*. Wat. Res., 32(5): 1355-1362.
- CHMIELOWSKI J., KŁAPCIŃSKA B. 1984. *Mechanisms of metal uptake by microorganisms*. Post. Mikrobiol., 23(2): 63-87 (in Polish).

- CORDOVA A., ALVAREZ-MON M. 1995. *Behavior of zinc in physical exercise: a special reference to immunity and fatigue.* Neuroscience and Biobehavioral Rev., 19(3): 439-445.
- DOELMAN P., HAANSTRA L. 1989. *Short-and long term effects of heavy metals on phosphatase activity in soils: An ecological dose-response model approach.* Biol. Fertil. Soils., 8: 235-241.
- DUBE A., ZBYTNIESKI R., KOWALKOWSKI T., CUKROWSKA E., BUSZEWSKI B. 2001. *Adsorption and migration of heavy metals in soil.* Pol. J. Environ. Stud., 10(1): 1-10.
- FOTYMA M., MERCIK S. 1995. *Agricultural chemistry.* Ed. B. JAGOSZEWSKA. PWN, Warszawa, pp. 355 (in Polish).
- FRANKENBERGER W.T., JOHANSON J.B., NELSON C.O. 1983. *Urease activity in sewage sludge amended soils.* Soil. Biol. Biochem., 15(5): 543-549.
- GAJDA A.M., MARTYNIAK S., STACHYRA A.M., WRÓBLEWSKA B., ZIEBA S. 2000. *Relations between microbiological and biochemical properties of soil under different agrotechnical conditions and its productivity.* Pol. J. Soil Sc., 33(2): 55-60.
- GALUS A. 1997. *Effect of Chromium(III) and its interactions with other metals on the increment in the biomass of Aspergillus flavus mycelium.* In: *Microorganisms in the natural environment: occurrence, activity and significance.* Ed. W. BARABASZ. AR Kraków, 169-172 (in Polish).
- GOŁĘBIEWSKA D., GRZYB - MIKLASZEWSKA J. 1991. *Humus-enzyme complexes. Enzymatic activity of soil as affected by the properties of humus-enzyme complexes.* Post. Nauk Rol., 6: 105-115 (in Polish).
- GUPTA S.K., CHAUDHRY M.L. 1994. *Influence of heavy metals and temperature on urea transformation in a Typic Ustochrept.* J. Ind. Soc. Soil Sci., 42(2): 203-208.
- JANUSZEK K. 1999. *Enzymatic activity of some forest soils in southern Poland in the light of field investigations.* Zesz. Nauk. AR Kraków, Rozpr., 250: 1-130 (in Polish).
- JASIEWICZ CZ., DŁUŻNIEWSKA J., SENDOR R. 1997. *Microflora of soils contaminated with heavy metals in allotment gardens in Sosnowiec.* In: *Microorganisms in the natural environment: occurrence, activity and significance.* Ed. W. Barabasz. AR Kraków, 215-219 (in Polish).
- KABATA-PENDIAS A, PENDIAS H. 1999. *Biogeochemistry of trace elements.* PWN, Warszawa, pp. 398 (in Polish).
- KIELISZEWSKA-ROKICKA B. 2001. *Soil enzymes and their role in studies on the microbiological activity of soil.* In: *Soil microbes – physiologic, biochemical and genetic aspects.* Ed. H. DAHM, A. POKOJSKA-BURDZIEJ. UMK Toruń, 37-49 (in Polish).
- KOWALKOWSKI T., BUSZEWSKI B. 2002. *Sorption and migration of selected heavy metals in different soil matrices.* Pol. J. Environ. Stud., 11(2): 135-139.
- KRUPA P. 1996. *Translocation of selected heavy metals in the vegetative mycelium of mycorrhiza symbiont.* Pol. J. Environ. Stud., 5(2): 27-30.
- KUCHARSKI J. 1992. *The effect of zinc on yellow lupine development and on activity of soil microorganisms.* Pol. J. Soil Sc., 25(2): 177-183.
- KUCHARSKI J. 1994. *Effect of zinc on the activity of Rhizobium leguminosarum biovar. (viciae) and other groups of soil microbes.* Acta Acad. Agricult. Tech. Olst., Agricult., 58: 69-76 (in Polish).
- KUCHARSKI J. 1997. *Relationships between soil enzymatic activity and fertility.* In: *Microorganisms in the natural environment: occurrence, activity and significance.* Ed. W. BARABASZ. AR Kraków, 327-342 (in Polish).
- LANDI L., RENELLA G., MORENO J.L., FALCHINI L., NANNIPIERI P. 2000. *Influence of cadmium on the metabolic quotient, L-D-glutamic acid respiration ratio and enzyme activity: microbial biomass ratio under laboratory conditions.* Biol. Fert. Soils, 32(1): 8-16.
- LEDIN M. 2000. *Accumulation of metals by microorganisms – processes and importance for soil system.* Earth Sci. Rev. 51: 1-31.
- MC CALL K.A., HUANG CH., FIERKE C.A. 2000. *Function and mechanism of zinc metalloenzymes.* J. Nutr., 130: 1437-1446.

- MERCIK S., KUBIK J. 1995. *Heavy metal chelation by humic acids and the effect of peat on Zn, Pb and Cu uptake by plants.* Zesz. Probl. Nauk Rol., 422: 19-30 (in Polish).
- MISHRA S.P., CHAUDHURY G.R. 1996. *Kinetics of Zn²⁺ adsorption by Penicillium sp.* Hydrometallurgy, 40: 11-23.
- MOFFETT B.F., NICHOLSON F.A., UWAKWE N.C., CHAMBERS B.J., HARRIS J., HILL T.C.J. 2003. *Zinc contamination decreases the bacterial diversity of agricultural soil.* FEMS Microbiol. Ecol., 43: 13-19.
- MORENO J.L., GARCIA C., LANDI L., FALCHINI L., PIETRAMELLARA G., NANNIPIERI P. 2001. *The ecological dose value (ED₅₀) for assessing Cd toxicity on ATP content and dehydrogenase and urease activities of soil.* Soil Biol. Biochem., 33(4-5): 483-489.
- NIES D.H. 1999. *Microbial heavy metal resistance: Molecular biology and utilisation for biotechnological processes.* Appl. Microbiol. Biotechnol., 51: 730-750.
- NOWAK J., SZYMCZAK J., SŁOBODZIAN T. 2003. *Attempt to determine the 50% toxicity threshold of doses of different heavy metals to soil phosphatases.* Zesz. Probl. Nauk Rol., 492: 241-248 (in Polish).
- NOWAK J., TYRAKOWSKA-BIELEC U., SZYMCZAK J. 2000a. *Effect of mercury chloride and nickel chloride on changes in phosphatase activity in black earths.* Roczn. Glebozn., 51(1-2): 5-16 (in Polish).
- NOWAK J., TYRAKOWSKA-BIELEC U., SZYMCZAK J. 2000b. *Effect of mercury chloride and nickel chloride on the activity of soil phosphomonoesterases.* Roczn. Glebozn., 50(1-2): 1-11 (in Polish).
- OLSZOWSKA G. 1997. *Enzymatic activity of forest soils in the vicinity of the zinc and lead works "Miasteczko Śląskie".* Pr. Inst. Bad. Leś., 834: 107-130 (in Polish).
- PACHA J., GALIMSKA - STYPA. 1986. *Mutagenic properties of some cadmium, zinc, copper and lead compounds.* Acta Biol. Siles., 3: 20-25 (in Polish).
- PAKALE N.V., ALAGAWADI A., R. 1995. *Nitrification potential in rhizosphere of sorghum.* Kar. J. Agricult. Sci., 8(1): 96-98.
- PRZEĐDZIECKI Z., WOJCIECHOWSKA-KOT H., MIKOŁAJSKA J., MURAWA D. 1991. *Effect of microelements on mycelium growth, sporulation, and fatty acid concentrations in Fusarium culmorum and Fusarium avenaceum.* Acta Acad. Agricult. Tech. Olst., Agricult., 53: 229-239 (in Polish).
- ROST U., JOERGENSEN R.G., CHANDER K. 2001. *Effects of Zn enriched sewage sludge on microbial activities and biomass in soil.* Soil Biol. Biochem., 33: 633-638.
- SIMEK M. 2000. *Nitrification in soil – terminology ad methodology (review).* Rost. Vyr., 46(9): 385-395.
- SINGHA D.D., ANOOP S., GUPTA A.P. 1998. *Nitrogen transformation in sewage – sludge amended soil as influenced by addition of zinc, cadmium, and nickel.* Ind. J. Agricult. Sci., 68(2): 96-100.
- SKŁODOWSKA A. 2000. *Biological methods of heavy metal leaching – biohydrometallurgy.* Post. Mikrobiol., 39: 73-89 (in Polish).
- SMYŁA A. 1995. *Effects of selected heavy metals ions on Streptomyces of various nitrogen sources.* Arch. Ochr. Środ., 3-4: 191-196.
- STOHS S.J., BAGCHI D. 1995. *Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions.* Free Radical Biol. Med., 182: 321-336.
- STRZELEC A. 1997. *Relationships between the physicochemical properties of soils and their biological activity.* In: *Microorganisms in the natural environment: occurrence, activity and significance.* Ed. W. BARABASZ. AR Kraków, 639-643 (in Polish).
- SZERSZEŃ L., KARCZEWSKA A., ROSZYK E., CHODAK T. 1991. *Distribution of Cu, Pb and Zn in soils adjacent to copper works.* Roczn. Glebozn., 42(3-4): 199-206 (in Polish).
- ŚWIATKIEWICZ S., KORELESKI J. 2001. *Zinc as a microelement indispensable in modern poultry production.* Biul. Infor., 39(2): 25-36 (in Polish).

- TERELAK H., MOTOWICKA-TERELAK T., STUCZYŃSKI T., PIETRUCH C. 2000. *Trace elements (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) in arable soils in Poland*. Insp. Ochr. Środ., Warszawa, 1-69 (in Polish).
- TRASAR -CEPEDA C., LEIROS C., GIL-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.
- UNZ F. R., SHUTTLEWORTH L. K. 1996. *Microbial mobilization and immobilization of heavy metals*. Curr. Opin. Biotechnol., 7: 307-310.
- WELP G. 1999. *Inhibitory effect of the total water-soluble concentrations of nine different metals on the dehydrogenase activity of a loess soil*. Biol. Fert. Soils, 30(1-2): 132-139.
- WYSZKOWSKA J. 2002. *Biological properties of soil contaminated with chromium(IV)*. UWM, Olsztyn, Rozprawy i Monografie, 65: 1-134 (in Polish).
- WYSZKOWSKA J., KUCHARSKI J. 2004. *Biochemical activity of cadmium-contaminated soil*. Roczn. Glebozn., 55(2): 527-538; (in Polish).
- WYSZKOWSKA J., KUCHARSKI J. 2003A. *Microbial counts in soil contaminated with heavy metals*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 492: 427-433 (in Polish).
- WYSZKOWSKA J., KUCHARSKI J. 2003b. *Biochemical and physicochemical properties of soil contaminated with heavy metals*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 492: 435-442 (in Polish).
- ZHANG M., ALVA A.K., LI Y.C., CALVERT D.V. 1997. *Chemical association of Cu, Zn, Mn, and Pb in selected sandy citrus soils*. Soil Sci., 162(3): 181-188.

Magdalena Zaborowska, Jadwiga Wyszkowska, Jan Kucharski

MICROBIOLOGICAL ACTIVITY OF ZINC-CONTAMINATED SOILS

Key words: contamination, zinc, microorganisms, soil enzymes.

Abstract

Heavy metals, e.g. zinc, present in soil in excessive quantities become quite persistent contaminants. Thus, they differ from organic pollutants, which can be degraded, to a various degree, by microorganisms. Although the accumulation of heavy metals by microorganisms is widespread, this phenomenon has not been thoroughly investigated. Tolerance limits are not uniform and depend on the biodiversity and duration of ambient concentration, as well as on the physicochemical properties of soil, soil structure, organic matter content, pH and sorptive complex capacity.

Soil contamination is more and more frequently assessed with biological methods, by testing for example the activity of soil enzymes. Such assays, however, can be used to evaluate the quality of soils contaminated with heavy metals, but are less useful for testing soils polluted with organic compounds.

AKTYWNOŚĆ MIKROBIOLOGICZNA GLEB ZANIECZYSZCZONYCH CYNKIEM

Słowa kluczowe: zanieczyszczenie gleby, cynk, drobnoustroje, enzymy glebowe.

Abstrakt

Metale ciężkie, w tym także cynk, gdy dostaną się do gleby w nadmiernych ilościach, stanowią dość trwałe zanieczyszczenie, w przeciwieństwie do różnego rodzaju zanieczyszczeń organicznych, podatnych w większym lub mniejszym stopniu na degradację mikrobiologiczną. Mimo iż akumulacja metali ciężkich przez drobnoustroje jest procesem powszechnym, to nie do końca poznany. Granice tolerancji nie są jednakowe i zależą od ich bioróżnorodności i czasu trwania imisji, a także właściwości fizykochemicznych gleby, jej struktury, zawartości materii organicznej, pH i pojemności kompleksu sorpcyjnego.

Coraz częściej do oceny stanu zanieczyszczenia gleby wykorzystuje się metody biologiczne, w tym aktywność enzymów glebowych, i w nich należy upatrywać szybkiej diagnozy jakości gleb. Wskaźniki te mogą być jednak wykorzystywane tylko do oceny gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, a są mało przydatne w ocenie jakości gleb zanieczyszczonych związkami organicznymi.

**Recenzenci artykułów zamieszczonych
w Journal of Elementology, vol. 11 no 4 z 2006 roku**

Barbara Wiśniowska-Kieljan, Witold Grzebisz, Józef Koc,
Teresa Bowszys, Wacław Mozolewski, Alfreda Graczyk,
Krystyna Skibniewska, Edward Niedźwiecki, Tadeusz Filipek,
Wiesław Barabasz, Stanisław Niewolak

Regulamin ogłaszenia 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 zamieszczane artykuły sponsorowane, przygotowane zgodnie z wymaganiami stawianymi pracownikom naukowym.
3. W JE zamieszczamy materiały reklamowe.
4. Materiały do wydawnictwa należy przesyłać 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 CH 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 (maks 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.: $\text{mmol}(+)\text{ kg}^{-1}$; $\text{kg} \cdot \text{ha}^{-1}$; $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (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 Tabela i numer cyfra arabska, 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 (kapitaliki) 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 (kapitaliki), 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.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 dyskietki) należy przesyłać na adres Sekretarzy Redakcji:

Dr Katarzyna Glińska-Lewczuk
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
pl. Łódzki 2, 10-759 Olsztyn
kaga@uwm.edu.pl

Dr Jadwiga Wierzbowska
Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie
ul. Michała Oczapowskiego 8, 10-719 Olsztyn
jawierz@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 przesyłać 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 ziemniakach*. 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. 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

Dr Jadwiga Wierzbowska
University of Warmia and Mazury in Olsztyn
ul. Michała Oczapowskiego 8, 10-719 Olsztyn
jawierz@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 sent 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.

Czasopismo abstraktowane przez / abstracted by CAB Abstracts, Copernicus
International Global Health, AGRO-LIBREX, CBR
i Polską Bibliografię Lekarską

