



Chemofitostabilizacja gleby zanieczyszczonej kadmem, cynkiem i ołowiem

*Anna Grobelak, Małgorzata Kacprzak,
Anna Grosser, Anna Napora
Politechnika Częstochowska*

1. Wstęp

Pierwiastki śladowe stały się bardzo uciążliwym zanieczyszczeniem środowiska. W wyniku kumulowania się w glebie możliwe jest ich dalsze rozprzestrzenianie do środowiska a także akumulacja w kolejnych poziomach łańcucha pokarmowego [1]. Wspomagana fitostabilizacja polega na stosowaniu roślin i dodatków glebowych do fizycznej stabilizacji gruntu jak i chemicznego unieruchomienia zanieczyszczeń [25, 44]. Głównym celem tej techniki jest zmniejszenie ryzyka włączenia metali do łańcucha pokarmowego przez ograniczenie ich wychwytu przez rośliny i zmniejszenie ługowania w wyniku erozji i spływu powierzchniowego. W procesach immobilizacji metali ciężkich może dochodzić do sorpcji, wymiany jonowej, procesów redox, tworzenia stabilnych kompleksów z ligandami organicznymi oraz ich wytrącania, a tym samym do zmniejszania ilości metali bezpośrednio dostępnych dla korzeni roślin [29]. Dominującym mechanizmem, dzięki któremu metale są unieruchomione, jest precypitacja wodorotlenków na stałej matrycy glebowej. Sorbowane jony mogą tworzyć zewnętrzny lub wewnętrzny kompleks z reaktywnymi grupami powierzchniowymi matrycy glebowej. Kiedy wewnętrzny kompleks zawiera sorbowane polimery, może dochodzić do zarodkowania a następnie do procesów precypitacji metali na ich powierzchni. Jeżeli natomiast adsorbowany jon metalu znajduje się w matrycy sorbentu, to wtedy może mieć miejsce współstrącanie [25]. Odpady

organiczne mogą być wykorzystane jako skuteczne dodatki glebowe. Obecnie możliwość zastosowania odpadów organicznych w rekultywacji zdegradowanych gleb spotyka się z dużym zainteresowaniem. W ostatnim czasie odnotowuje się zwiększenie wytwarzanej ilości odpadów organicznych ze względu na intensyfikację hodowli, rozwój przemysłu i rozbudowę infrastruktury kanalizacyjnej [42, 43]. Dodatek osadów ściekowych o niskiej zawartości metali ciężkich do gleby na terenach zdegradowanych znacząco poprawia parametry fizyczne, chemiczne i biologiczne gleb [2, 3, 6, 17]. Niemniej jednak często zastosowanie jedynie pojedynczego dodatku organicznego nie wpływa skutecznie na poprawę takich właściwości gleb jak: silne zanieczyszczenie, kwasowość, zasolenie itp. Z tego względu, wytwarzanie dodatków glebowych na cele rekultywacyjne może wymagać mieszania kilku różnych produktów ubocznych w celu zapewnienia ich najlepszej efektywności. Neutralizacja gleb kwaśnych lub alkalicznych jest jedną z najprostszych i niedrogich metod wykorzystywanych do unieruchamiania metali ciężkich w skażonej glebie [19]. Rozpuszczalność wszystkich metali jest silnie uzależniona od potencjału redox i wartości pH gleb. Rozpuszczalność większości metali zmniejsza się wraz ze wzrostem pH, co z kolei prowadzi do zmniejszenia ich dostępności [43]. Wykazano, że alkaliczne związki są bardziej przydatne, jeśli są wykorzystywane jako suplementy neutralizujące kwasowość gleby spowodowaną wprowadzeniem innych dodatków jak np. fosforany [19]. Granulowane wapno i węglan wapnia z powodzeniem zostały zastosowane jako koagulanty w procesie oczyszczania wody zanieczyszczonej metalami ciężkimi, gdzie jak wykazały badania, głównym mechanizmem była precypitacja [21]. Proces ten jest także wykorzystywany w immobilizacji metali ciężkich o wysokim stężeniu w warunkach redukujących. Najczęściej stosowanymi dodatkami wapniowymi są wodorotlenek wapnia (Ca(OH)_2), węglan wapnia, (CaCO_3) oraz tlenek wapnia (CaO) [19]. Minerale fosforanowe mogą sorbować i/ lub współ wytrącać metale śladowe. Sorpcja metali (Cd, Cu, Ni, Pb i Zn) na powierzchni hydroksyapatytu wskazuje, że kompleksowanie na powierzchni i współstrącanie są najważniejszymi mechanizmami wyjaśniającymi unieruchomienie Zn i Cd. Obiecujące rezultaty przynoszą badania dotyczące wytrącania ołowiu. W przypadku tego pierwiastka zastosowanie znalazły m.in. syntetyczne i naturalne apatyty i hydroksyapatyty [40], fosforyty [9], fosforany [8, 28]. Podczas procesu chemofito-

stabilizacji do zanieczyszczonej metalami gleby wprowadzane są nie tylko dodatki glebowe, ale również roślinność (trawy, krzewy lub drzewa) [5]. Rośliny przeznaczone do stosowania w fitostabilizacji powinny charakteryzować się następującymi cechami/właściwościami [47]:

- zmniejszać ilość wody sączącej się przez matrycę gleby, ponieważ może ona powodować tworzenie się niebezpiecznych odcieków,
- zapobiegać erozji gleby i przenoszeniu toksycznych metali do innych obszarów,
- tolerancją na skrajne warunki glebowe (np. niskie pH, wysokie stężenie metali, zasolenie),
- szybkim wzrostem i tworzeniem wystarczającej ilości biomasy, aby stworzyć okrywę na całej powierzchni gleby [5, 41].

Ponadto cechami charakterystycznymi roślin stosowanych w fitostabilizacji są: niekumulowanie metali w nadziemnych tkankach roślinnych, które mogą stanowić pożywienie dla ludzi i zwierząt oraz wytwarzanie stosunkowo rozbudowanego systemu korzeniowego [5, 11]. Przykładem takich roślin są trawy z rodziny kostrzew, które są wykorzystane do stworzenia okrywy wegetatywnej na terenach pokopalnianych i hałdach [20, 22].

2. Materiał i metody

2.1. Zastosowane materiały

Badania prowadzono z zastosowaniem gatunku trawy *Festuca arundinacea* Schreb. W badaniach wykorzystaną silnie zanieczyszczoną glebę pochodzącą z terenów przyległych do Huty Cynku „Miasteczko Śląskie”, położonej w centralnej części województwa śląskiego, w powiecie tarnogórskim (tab. 1).

Ze względu na niską 2,2% zawartość części szkieletowych glebę zaklasyfikowano do utworów zwykłych, piasek luźny, do grupy granulometrycznej – piaski, podgrupy – piasek średnioziarnisty. W doświadczeniach stosowano ustabilizowane tlenowo osady ściekowe wytwarzane w zakładzie produkującym wody mineralne i soki. Ze względu na niską zawartość metali ciężkich (tab. 2) osady mogą znaleźć zastosowanie do celów rekultywacyjnych.

W doświadczeniu zastosowano w różnych dawkach także nieorganiczne dodatki doglebowe: fosforan potasu (FP) zawierający w swym składzie: 52% P_2O_5 i 34% K_2O , superfosfat potrójny granulowany (SF) 46% P_2O_5 oraz wapno rolnicze mieszane (TW) o zawartości 50% CaO .

Tabela 1. Właściwości fizyczne i chemiczne gleby
Table 1. Chemical and physical characteristics of the soil

Parametr	Jednostka	Wartość
Wilgotność	[%]	15,73–18,46
CEC	[cmol(+) kg^{-1} s.m.]	8,34–10,9
pH w H_2O	[-]	4,96– 5,27
pH w 1M KCl	[-]	4,45–4,81
C ogólny	[g kg^{-1} s.m.]	10,14–14,33
C organiczny	[g kg^{-1} s.m.]	8,42–13,21
N ogólny	[g kg^{-1} s.m.]	0,79–0,95
P biodostępny	[mg kg^{-1} s.m.]	13,45–18,97
P ogólny	[mg kg^{-1} s.m.]	54,63–70,81
Pb	[mg/kg s.m.]	9045–1209,7
Cd	[mg/kg s.m.]	8,57–16,8
Zn	[mg/kg s.m.]	773–1100

Tabela 2. Charakterystyka fizyczna i chemiczna osadów ściekowych
Table 2. Chemical and physical characteristics of the sewage sludge

Parametr	Jednostka	Wartość
Uwodnienie	[%]	91,43
pH (w H_2O)	[-]	8,06
Węgiel ogólny	[mg/g]	500,41
Azot ogólny	[mg N/kg s.m.]	15678,62
Fosfor ogólny	[mg Pog./kg s.m.]	220,05
Cd	[mg/kg s.m.]	0,487
Pb	[mg/kg s.m.]	17,5
Zn	[mg/kg s.m.]	193,6
Ni	[mg/kg s.m.]	15,55
Cr	[mg/kg s.m.]	93,47
Cu	[mg/kg s.m.]	66,91

2.2. Zastosowane procedury badawcze

Analizowaną glebę po uprzednim przesianiu oraz osady ściekowe poddano procesowi suszenia w temperaturze 105°C. Następnie próbki rozdrobniono w moździerz oraz wykonano następujące oznaczenia:

- pH w H₂O i 1M KCl oznaczono metodą potencjometryczną według normy PN-ISO 10390:1997 [31] (wodna zawiesina glebowa w stosunku 1:1),
- zawartość węgla ogólnego oznaczono po suchym spaleniu, zgodnie z Polską Normą PN-ISO 10694:2002 [32]; analizator węgla i azotu Multi N/C H1300 Analytikjena,
- zawartość azotu ogólnego (Kjeldahla) oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 11261:2002 [35]; destylarka z parą wodną model K-355 BüchiLabortechnik AG, mineralizator Buchi K-435,
- zawartość fosforu ogólnego oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 11263:2002 [36],
- zawartość przyswajalnych form fosforu oznaczono metodą Egnera-Riehma[18],
- zawartość suchej masy oznaczono metodą suszarkowo-wagową zgodnie z normą PN-ISO 11465:1999 [37],
- kwasowość hydrolityczną oznaczono zmodyfikowaną metodą Kappena [18],
- sumę kationów zasadowych oznaczono metodą Kappena[18],
- rozpuszczalne formy metali ciężkich (fitoprzyswajalnych); metoda wykorzystuje ekstrakcję metali z gleby 0,01M roztworem chlorku wapnia (iloraz masy gleby do objętości roztworu wynosił 1:10) [18],tak wyekstrahowane metale ciężkie oznaczono na spektrofotometrze plazmowym ICP-OES IRIS Interpid II XSP ThermoICP,
- zawartość metali ciężkich oznaczono zgodnie z Polską Normą PN-ISO 11047:2001 [33]. Próbki biomasy części nadziemnej i korzeni zmineralizowano w analitycznie czystym kwasie azotowym przy zastosowaniu mineralizatora mikrofalowego Berghof; zawartość metali ciężkich oznaczono na spektrofotometrze plazmowym ICP- OES IRIS Interpid II XSP ThermoICP,

- skład granulometryczny gleby wykonano metoda sitową zgodnie z polskimi normami PN-ISO 11277:2005 [34] oraz PN-R-04032:1998 [38]. W procedurze wykorzystano zestaw sit firmy Retsch. Przy podziale na frakcje i grupy granulometryczne wykorzystano Polska Normę PN-R-04033:1998 [39].

2.3. Przebieg doświadczenia wazonowego

W przeprowadzonym doświadczeniu sporządzono mieszaniny przesianej przez sita o średnicy otworów 1 mm gleby i nieorganicznych dodatków z odpowiednim procentem osadów ściekowych w ilości 1% i 3% s.m. (procent wagowy) oraz wapna nawozowego i nawozów nieorganicznych o stężeniu 0,8% każdy. Dla wariantów samej gleby oraz gleby z osadami zastosowano wapnowanie w stężeniu 0,5%. Takie postępowanie miało na celu utrzymanie wartości pH gleby na poziomie 7. Zastosowanie gleby z dodatkiem piasku miało na celu wykazanie braku efektu „rozcieńczenia”. Przygotowane próbki przeniesiono do wazonów mogących pomieścić 1 kg materiału w doniczce. Dla każdej kombinacji wykonano trzy powtórzenia. Po upływie dwóch tygodni wysiano do połowy przygotowanych wazonów po 0,4 g nasion kostrzewy trzcinowej (*Festuca arundinacea* Schreb.). Natomiast druga połowa wazonów stanowiła próbę kontrolną i pozostała bez obsiewu. Doświadczenie prowadzone było w komorze fitotronowej w warunkach kontrolowanych, optymalnych dla wzrostu i rozwoju roślin. Czas trwania doświadczenia wynosił 10 tygodni. Temperatura w ciągu dnia kształtowała się na poziomie 21°C, natomiast w nocy 18°C, wilgotności wynosiła od 60 do 100%. Glebę z roślinami oraz samą glebę w wazonach celu utrzymania optymalnych warunków wodnych podlewano wodą destylowaną oraz zastosowano fotoperiod 16/8. Po 8 tygodniowym okresie wzrostu roślin zebrano biomasę. Nadziemną część oddzielono 1cm nad powierzchnią gleby, a następnie zważono przed jak i po wysuszeniu. Korzenie roślin zostały wypłukane pod bieżącą wodą w celu pozbycia się resztek gleby, a następnie przepłukane wodą dejonizowaną. Po wysuszeniu zostały zważone, następnie rozdrobione i poddane mineralizacji.

2.4. Wykonane analizy matematyczne

2.4.1. Analiza statystyczna

Analizę matematyczną otrzymanych danych wykonano w programie Statistica 10.0 oraz Excel 2007. Dane analizowano stosując, jako metodę statystyczną jednoczynnikową analizę wariancji (ANOVA) lub test ANOVA rang Kruskala-Wallisa (w przypadku nie spełnienia założeń ANOVY). Dla danych, w których stwierdzono istotne różnice pomiędzy zmiennymi przeprowadzono dalsze analizy przy zastosowaniu testu Tukey'a (HSD). Wyznaczono także współczynnik korelacji Pearsona.

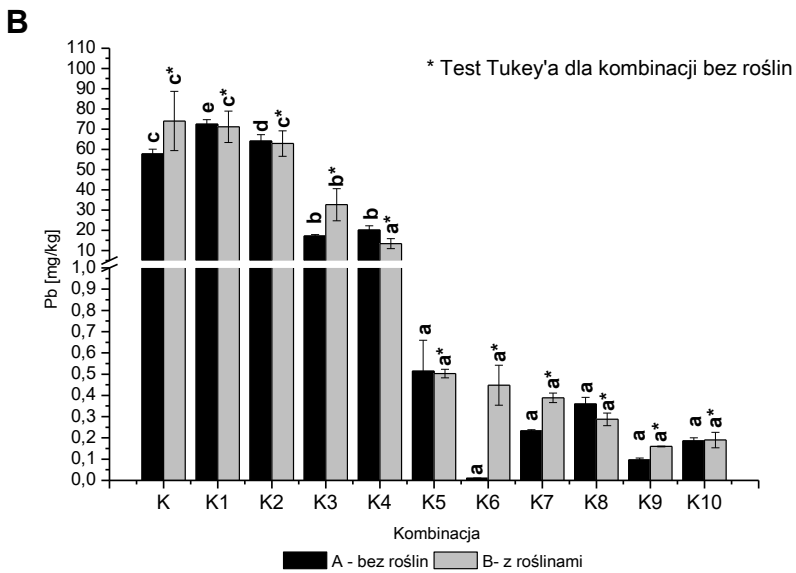
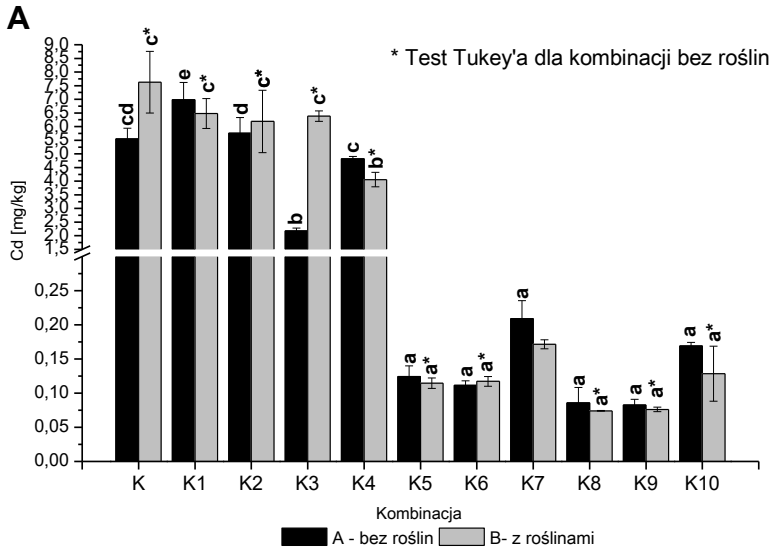
3. Wyniki badań

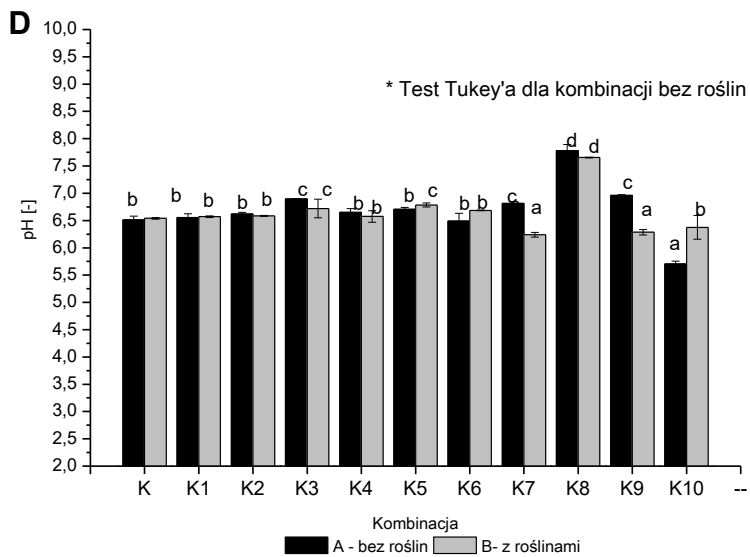
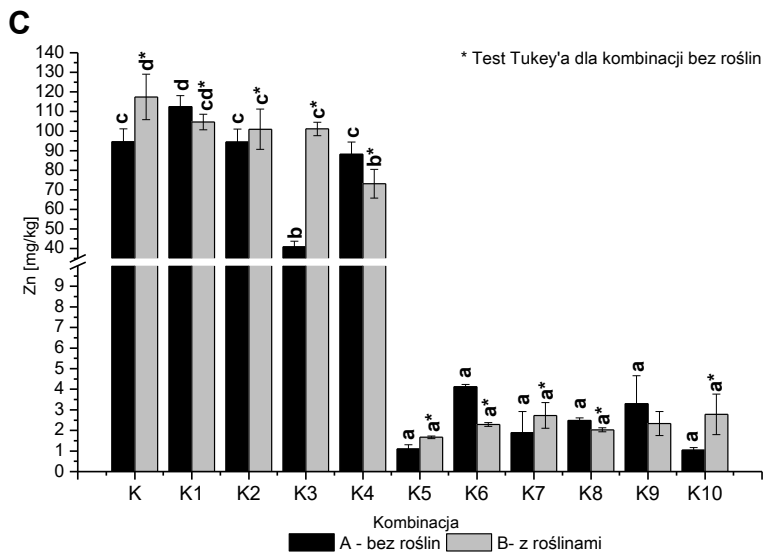
3.1. Zmiany zawartości metali ciężkich w materiale glebowym i uzyskanej biomasy

W przeprowadzonym doświadczeniu wprowadzenie zabiegu wapnowania gleby pozwoliło na utrzymanie wartości pH na stałym poziomie po 10 tygodniach trwania doświadczenia (5,5–7) (rys. 1).

Dla wariantów K5-K10 (Rys. 1) uzyskano bardzo istotne zmniejszenie zawartości form biodostępnych (ekstrakcja 0,01 M CaCl₂). Dla Cd wartości te zmniejszyły się z 7,5 do 0,2 mg/kg, dla Pb z 70–30 do 0,5–0,01, a dla Zn z 80–120 do 1–4 mg/kg. Wprowadzenie osadów ściekowych spowodowało tylko niewielkie zmniejszenie zawartości form biodostępnych, a najlepszy efekt uzyskano dla Pb, gdzie odnotowano spadek o połowę. Najlepsze rezultaty uzyskano jednak po wprowadzeniu dodatków nieorganicznych, gdzie dla Cd i Pb odnotowano wartości poniżej 1 mg/kg, a dla Zn poniżej 5 mg/kg.

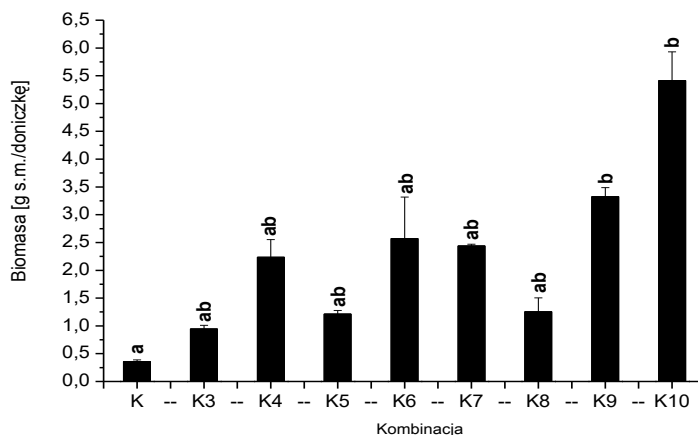
W badaniach przyrostu biomasy (rys. 2) największy plon (5,5 g s.m.) uzyskano dla kombinacji łącznego stosowania fosforanu potasu i osadów oraz dla kombinacji łącznego stosowania superfosfatu i osadów ściekowych (2,5 g s.m./wazon). Jednakże, zastosowanie samych osadów ściekowych w dawce 3% s.m. dało podobne rezultaty (2,25 g s.m./wazon), co kombinacje K6 i K7 (2,25–2,50 g s.m./wazon). Samo wapnowanie gleby (K) pozwoliło na uzyskanie plonu 0,25 g s.m./wazon.





Rys. 1. Zawartość biodostępnych form Cd (A), Pb (B), Zn (C) oraz wartość pH (D) materiału glebowego; K1, K2 – dodatek piasku 1 i 3%, K3, K4 – osady ściekowe 1 i 3%, K5 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8%, K6 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 1% osady ściekowe, K7 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 3% osady ściekowe, K8 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach 0,8%, K9 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 1% osady ściekowe, K10 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 3% osady ściekowe

Fig. 1. Bioavailable forms of Cd (A), Pb (B), Zn (C) and pH value (D) of soil, K1, K2 – addition of sand 1 and 3%, K3, K4 – sewage sludge 1 and 3%, K5 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, K6 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, 1% of sewage sludge, K7 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, 3% of sewage sludge, K8 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, K9 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, sewage sludge 1%, K10 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, sewage sludge 3%

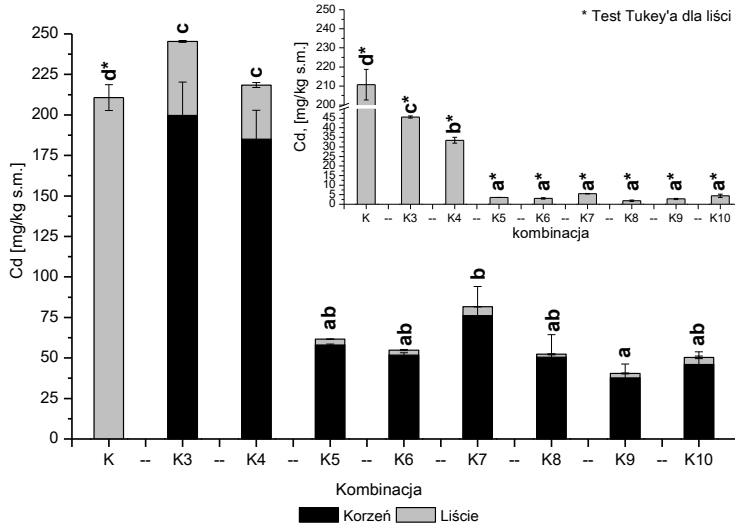


Rys. 2. Przyrost biomasy trawy; K – kontrola, K3, K4 – osady ściekowe 1 i 3%, K5 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8%, K6 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 1% osady ściekowe, K7 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 3% osady ściekowe, K8 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach 0,8%, K9 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 1% osady ściekowe, K10 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 3% osady ściekowe

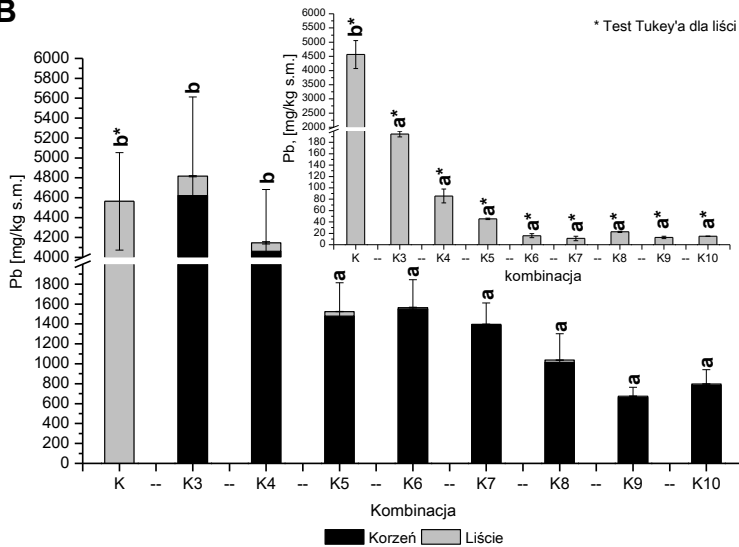
Fig. 2. Biomass of the grass; K3, K4 – sewage sludge 1 and 3%, K5 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, K6 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, and 1% sewage sludge, K7 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, and 3% sewage sludge, K8 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, K9 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, sewage sludge 1%, K10 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, sewage sludge 3%

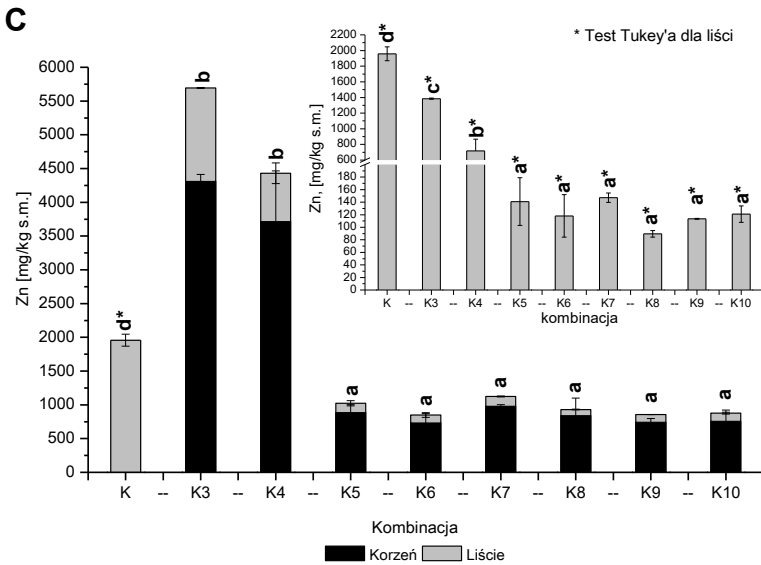
W badaniach zawartości metali ciężkich w uzyskanej biomacie dla wszystkich metali otrzymano bardzo duże zmniejszenie stężenia metali w biomacie po wprowadzeniu dodatków nawozowych nieorganicznych (rys. 3). Najlepsze rezultaty zostały jednak uzyskane dla wariantów łącznego stosowania osadów ściekowych i dodatków nieorganicznych. W zastosowanych kombinacjach większość metali kumulowała się głównie w korzeniach.

A



B





Rys. 4. Zmiany zawartości Cd (A), Pb (B) i Zn (C) w uzyskanej biomasie; K – kontrola, K3, K4 – osady ściekowe 1 i 3%, K5 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8%, K6 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 1% osady ściekowe, K7 – wapno nawozowe i superfosfat w dawkach 0,8% oraz 3% osady ściekowe, K8 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach 0,8%, K9 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 1% osady ściekowe, K10 – wapno nawozowe i fosforan potasu w dawkach oraz 3% osady ściekowe

Fig. 4. Metals concentrations in the biomass; K3, K4 – sewage sludge 1 and 3%, K5 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, K6 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, and 1% sewage sludge, K7 – lime fertilizer and superphosphate 0,8%, and 3% sewage sludge, K8 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8%, K9 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8% and sewage sludge 1%, K10 – lime fertilizer and potassium phosphate 0,8% and sewage sludge 3%

Dla Cd uzyskano zmniejszenie zawartości metalu w biomasie nadziemnej z 210 mg/kg dla K do 5 mg/kg. W korzeniach dla wariantów K3 i K4 stężenie Cd było na poziomie 190–200 a dla pozostałych kombinacji (K5–K10) na poziomie 75–30 mg/kg. Ołów gromadził się głównie w korzeniach i wartości te były wyższe dla K3 i K4 (4–4,6 g/kg) w porównaniu do K5–K10 (1,4–0,6 g/kg). Zawartość Zn w korzeniach dla K5–K10 była dużo niższa (do 1 g/kg) w porównaniu do K3 i K4 (3,7–4,2 g/kg).

Analizę statystyczną w doświadczeniu wykonano oddzielnie dla kombinacji z i bez roślin. Dla obu wariantów zaobserwowano bardzo silną, ujemną korelację ($r_{xy} > 0,8$) pomiędzy zawartością biodostępnych form metali a pH materiału glebowego. Analizę statystyczną wykonano oddzielnie dla kombinacji z i bez roślin. Dla wariantu z roślinami odnotowano wysoką korelację między poszczególnymi metalami niezależnie od analizowanej matrycy. Wartości współczynników korelacji dla poszczególnych metali w materiale glebowym, biomase korzeni i liści wahały się od 0,9 do 0,99 przy $p < 0,001$.

4. Dyskusja i wnioski

Zastosowana w doświadczeniach gleba charakteryzowała się dużą biodostępnością Cd, Zn i Pb. Podobne wyniki dużej biodostępności badanych metali stwierdzili w glebie piaszczystej Laszlo i inni [20]. Pozostałe badane metale ciężkie, jak Cr, Cu i Ni, występowały w niskich stężeniach. Najprawdopodobniej skutkiem tak dużej biodostępności metali w badanej w doświadczeniach glebie jest niskie pH, mała pojemność sorpcyjna oraz mała zawartość substancji organicznej. W literaturze spotykane są doniesienia o wegetacji roślin na glebach o dużo wyższej zawartości badanych metali ciężkich [2], podczas gdy w prowadzonych badaniach bez zastosowania dodatków nie było to możliwe. Prawdopodobną przyczyną tego zjawiska może tkwić w bardzo wysokiej biodostępności metali [46]. Skutkiem tak toksycznych stężeń metali w formie biodostępnej, jak donosi literatura [26], jest najprawdopodobniej zahamowanie wzrostu roślin już na etapie siewki. W przeprowadzonych badaniach przy łącznym zastosowaniu osadów ściekowych i dodatków nieorganicznych uzyskano znaczne zmniejszenie biodostępności badanych metali. Dla kadmu wartości te zmniejszyły się z 7,5 do 0,2 mg/kg, dla ołowiu z 70–30 do 0,5–0,01, a dla cynku z 80–120 do 1–4 mg/kg. W stabilizacji ołowiu często stosuje się substancje chemiczne zawierające fosfor [13], co prowadzi do wytrącania Pb i zmniejszenia jego mobilności także na skutek procesów wymiany jonowej. W przeprowadzonych badaniach dla Pb najlepsze rezultaty immobilizacji uzyskano dla wariantów K8 (wapno nawozowe i fosforan potasu 0,8%) i K9 (wapno nawozowe i fosforan potasu 0,8% +1% osady ściekowe), K10 (wapno nawozowe i fosforan potasu 0,8% +3% osady ściekowe). Jak podają inni auto-

rzy dla Pb możliwe jest zmniejszenie biodostępności tego pierwiastka nawet o 90% [13, 19]. Wprowadzenie fosforanu potasu pozwoliło na uzyskanie wyższych efektów immobilizacji Pb w porównaniu z superfosfatem, co jak tłumaczą inni autorzy jest związane z większym zakwaszeniem gleby przy stosowaniu fosforanu potasu, a przez to uzyskaniem lepszego rezultatu precypitacji ołowiu [24, 47]. Natomiast dla cynku wszystkie kombinacje osadów i dodatków nieorganicznych (K6, K7, K9, K10) jak i samych dodatków nieorganicznych (K5, K8) dały podobne, zadowalające rezultaty. Związane jest to z dominującym udziałem mechanizmów kompleksowania Zn na materii organicznej oraz wymianą kationową [8, 9, 19], dlatego samo wprowadzenie osadów ściekowych z wapnowaniem pozwala na uzyskanie wysokiego poziomu immobilizacji Zn. Immobilizacja kadmu była największa dla wariantów K5 (wapno nawozowe i superfosfat potrójny 0,8%), K6 (wapno nawozowe i superfosfat potrójny 0,8%+1% osady ściekowe), K8 (wapno nawozowej fosforan potasu 0,8%), K9 (wapno nawozowe i fosforan potasu +1% osady ściekowe). W badaniach prowadzonych przez Basta i Sloan [4] uzyskano 53% zmniejszenia biodostępności metalu po wprowadzeniu do gleby 180 g/kg fosforytów, a wprowadzenie 10 g/kg wodorofosforanu amonu spowodowało zmniejszeniu udziału frakcji biodostępnych o 90%. Także w badaniach prowadzonych przez Hettiarachchii inni [15] uzyskano wysokie efekty immobilizacji Cd, Pb i Zn przy łącznym stosowaniu fosforanu potasu i węgla wapnia.

Tereny zdegradowane na ogół reprezentują słaby stopień rozwoju okrywy roślinnej. Pozbawione roślinności gleby są podatne na erozję i wymywanie, co może prowadzić do przemieszczania zanieczyszczeń do kolejnych elementów środowiska [30]. Z tego względu stosowanie wspomaganych metod fitostabilizacji znajduje swoje uzasadnienie. W procesie fitostabilizacji dochodzi do strącania lub immobilizacji nieorganicznych zanieczyszczeń w glebie, na powierzchni korzeni lub w ich tkankach [45]. W przeprowadzonych badaniach potwierdzono udział strefy korzeniowej roślin w immobilizacji metali ciężkich. Choć rośliny usuwają niewiele zanieczyszczeń, ważny jest ich wzrost na zanieczyszczonej glebie [23], a tym samym zmniejszanie biodostępności zanieczyszczeń. W prowadzonych badaniach uzyskano także niewielki stopień usunięcia metali przez rośliny (biokoncentracja zachodziła głównie w strefie korzeniowej). Dodatki glebowe w procesie wspomaganey fito-

stabilizacji są stosowane w celu zainicjowania wzrostu roślin oraz poprawy stabilizacji/immobilizacji metali [17, 23]. Najczęściej są to nawozy fosforowe i wapniowe, popioły lotne i odpady organiczne [1].

Wprowadzenie biomasy lub osadów ściekowych powoduje wzbogacenie gleby w składniki biogenne [3] oraz poprawę parametrów fizyczno-chemicznych gleby. Głównym ryzykiem związanym ze stosowaniem produktów odpadowych, jak osady ściekowe, jest możliwość skażenia gleby metalami ciężkimi, które występują w tych osadach [6, 27]. Problem ten jest bardzo powszechny przy stosowaniu osadów komunalnych. Jednak w przypadku osadów ściekowych pochodzących z niektórych gałęzi przemysłu (jak przemysł spożywczy) po odpowiednim przygotowaniu takie produkty mogą uzyskać pozwolenie na użytkowanie jako substraty wspomagające wzrost roślin. Badania potwierdziły, że na plon uzyskanej biomasy w dużym stopniu miały wpływ zasobność gleby w składniki biogenne oraz poziom wilgotności. Przeprowadzone badania wykazały bardzo korzystny wpływ nawożenia osadami ściekowymi na wzrost i funkcjonowanie roślin w prowadzonym procesie fitoremediacji na terenach zanieczyszczonych metalami ciężkimi. Podobne rezultaty uzyskano w innych badaniach [14, 17]. Same nawozy fosforanowe powodują dalsze obniżanie wartości pH, natomiast łączne stosowanie wapna nawozowego spowodowało podwyższenie wartości pH. Podobne rezultaty uzyskali Alvarenga i inni [2], po zastosowaniu kompostów pochodzących z komunalnych osadów ściekowych. Dodatek osadów ściekowych wpłynął na poprawę właściwości gleby, w tym pojemności sorpcyjnej (CEC), pH, zawartości fosforu, azotu i węgla. Podobne rezultaty opisują także inni autorzy [17, 27, 29]. Stosowanie dodatków glebowych poprawiających jakość gleb w procesach fitoremediacji wydaje się więc być koniecznością. Pomimo korzystnych warunków prowadzenia badań w komorze fitotronowej nie uzyskano prawidłowego wzrostu roślin na glebie bez dodatków. Największy przyrost biomasy traw zaobserwowano przy zastosowaniu osadów ściekowych w dawce 3% i nieorganicznego dodatku glebowego, fosforanu potasu w stężeniu 0,8%. Również dla tej kombinacji uzyskano najniższe zawartości metali ciężkich w częściach roślin (część nadziemna) zarówno w przypadku kadmu, ołowiu i cynku. Badania dowiodły, że w biomacie korzeni najbardziej kumulował się ołów. Potwierdziło to doniesienia literaturowe Kabata-Pendias [16], iż Pb gromadzi się głównie w korzeniach, a stopień jego transportu do części nadziemnej jest ograniczony. Kadmu

i cynku również więcej kumulowało się w korzeniach, co potwierdza dobry wybór roślin, jakimi są kostrzewy, do procesu fitostabilizacji. Przeprowadzone badania potwierdziły, że na fitotoksyczność metali ciężkich w największym stopniu ma wpływ zawartość form dostępnych, wymiennych (fitoprzyswajalnych). Ograniczenie biodostępności danego metalu ciężkiego dla rośliny jest kluczowym elementem umożliwiającym jej wzrost i rozwój, co potwierdzają również inni autorzy [10, 12, 14, 19]. W badaniach nad biodostępnością metali należy pamiętać, że metale mogą zmieniać formy w zależności od warunków biotycznych i abiotycznych środowiska.

Literatura

1. **Adriano D.:** *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals*. Springer Verlag New York 2001.
2. **Alvarenga P., Goncalves A.P., Fernandes R.M., de Varennes A., E. Duarte, Cunha-Queda A.C., Vallini G.:** *Reclamation of a mine contaminated soil using biologically amended soil*. *Aus. J. Soil Res.* 48. 459–469 (2009).
3. **Baryła R., Sawicka J., Kulik M., Lipińska H.:** *Content of Components in Some Grasses Species Irrigated with Purified Sewage*. *J. Elementol.* 14(1). 5–12 (2009).
4. **Basta N.T., Sloan J.J.:** *Bioavailability of heavy metals in strongly acidic soils treated with exceptional quality biosolids*. *J. Environ. Qual.* 28. 633–638 (1999).
5. **Berti W.R., Cunningham S.C.:** *Phytostabilization of metals*. [w:] *Phytoremediation of Toxic Metals: Using Plants to Clean up the Environment*. Eds. I. Raskin, B.D. Ensley. New York: John Wiley and Sons, Inc.: 71–88 (2000).
6. **Bień J., Milczarek M., Neczaj E., Worwąg M., Okwiet T., Kowalczyk, M.:** *Composting process as an alternative method for the disposal of sewage sludge and organic fraction of municipal solid waste*. *Civil and Environmental Engineering Reports*. 6. 127–136 (2011).
7. **Bień J.B.:** *Osady ściekowe. Teoria i praktyka*. Wyd. P.Cz. Częstochowa 2002.
8. **Cao X., Ma L.Q., Shiralipour A.:** *Effects of compost and phosphate amendments on arsenic mobility in soils and arsenic uptake by the hyper-accumulator, *Pteris vittata* L.* *Environ. Pollut.* 126. 157–167 (2003).
9. **Cao X., Wahbi A., Ma L., Li B., Yang Y.:** *Immobilization of Zn, Cu, and Pb in contaminated soils using phosphate rock and phosphoric acid*, *J. Hazard. Mater.* 164. 555–564 (2009).

10. **Dziadek K., Waclawek W.:** *Metale w środowisku, Cz. I Metale ciężkie (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) w środowisku glebowym*, Katedra Fizyki Chemicznej Uniwersytetu Opolskiego, Instytut Chemii, R. 10, Nr 1–2, Opole 2005.
11. **Fijałkowski K., Kacprzak M., Grobelak A., Placek A.:** *The influence of selected soil parameters on the mobility of heavy metals in soil*. Inżynieria i Ochrona środowiska, 15 (1). 81–92 (2012).
12. **Filipek T., Domańska J.:** *Zawartość Cd ogółem i formy przyswajalnej w glebach w zależności od pH oraz dodatku Pb*. Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych. 2002.
13. **Flis J., Manecki M., Bajda T.:** *Solubility of pyromorphite $Pb_5(PO_4)_3Cl$ - mimetite $Pb_5(AsO_4)_3Cl$ solid solution series*. Geochimica et Cosmochimica Acta. 75. 2011.
14. **Góral S.:** *Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych. Ochrona i rekultywacja gruntów. Roślinność zielna w ochronie i rekultywacji gruntów*. Polskie Towarzystwo Inżynierii Ekologicznej, Inżynieria Ekologiczna nr 3. Bydgoszcz/Warszawa 2001.
15. **Hettiarachchi G.M., Ryan J.A., Chaney R.L., La Fleur C.M.:** *Sorption and desorption of cadmium by different fractions of biosolids-amended soils*. J. Environ. Qual. 32. 1684–1693 (2003).
16. **Kabata-Pendias A.:** *Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue*. Geoderma. 122. 143–149 (2004).
17. **Kacprzak M.:** *Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych*. Monografie. Wyd. P. Cz. Częstochowa. 128. 2007.
18. **Karczewska A., Kabala C.:** *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*. Wyd. 4, Wrocław, Dostęp internetowy: <http://www.ar.wroc.pl/~kabala>
19. **Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice C.:** *Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments-A review*. Waste Manage. 28. 215–225 (2008).
20. **László S.:** *Stabilization of metals in acidic mine spoil with amendments and red fescue (*Festucarubra* L.) growth*. Environmental Geochemistry and Health. 27. 289–300 (2005).
21. **Lee M., Paik I.S., Kim I., Kang H., Lee S.:** *Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate*. J. Hazard. Mater. 144. 208–214 (2007).
22. **Li Y.M., Chaney R.L., Siebielec G., Kerschner B.A.:** *Response of four turfgrass cultivars to limestone and biosolids-compost amendment of a zinc and cadmium contaminated soil at Palmerton, Pennsylvania*. J Environ Qual. 29. 1440–1447 (2000).
23. **McIntyre T.:** *Phytoremediation of Heavy Metals from soil*. [w]: Tsao D.T., Phytoremediation. Springer, Berlin. 97–125 (2003).

24. **Melamed R., Bôas V.:** *Application of physico-chemical amendments for the counteraction of mercury pollution.* Sci. Total Environ. 261. 203–209 (2003).
25. **Mench M., Vangronsveld N.W., Lepp N.W., Edwards R.:** *Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments.* [w] Vangronsveld J., Cunningham S. D. (red). *Metal-Contaminated Soils: In Situ Inactivation and Phytoremediation.* Springer-Verlag. 151–182. Berlin 1998.
26. **Navari-Izzo F., Rascio N.:** *Heavy Metal Pollution: Damage and Defense Strategies in Plants.* [w] Mohammad Pessaraki (red). *Handbook of Plant and Crop Stress.* CRC Press. 635–674 (2010).
27. **Nowak M., Kacprzak M., Grobelak A.:** *Osady ściekowe jako substytut glebowy w procesach remediacji i rekultywacji terenów skażonych metalami ciężkimi.* Inżynieria i Ochrona Środowiska. 13. 121–131 (2010).
28. **Ownby D.R., Galvan K.A., Lydy M.J.:** *Lead and zinc bioavailability to Eiseniafetida after phosphorus amendment to repository soils,* Environ. Pollut. 136. 315–321 (2005).
29. **Park J.H., Lamb D., Paneerselvam P., Choppala G., Bolan N., Chung J.W.:** *Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils.* J.Haz.Mater. 185. 549–574 (2011).
30. **Pawłowski L.:** *How Heavy Metals Affect Sustainable Development.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13. 51–64. (2011).
31. PN-ISO 10390 : 1997. *Jakość gleby. Oznaczanie pH.*
32. PN-ISO 10694:2002. *Jakość gleby, Oznaczanie zawartości węgla organicznego i całkowitej zawartości węgla po suchym spalaniu (analiza elementarna).*
33. PN-ISO 11047:2001. *Jakość gleby. Oznaczanie kadmu, chromu, kobaltu, miedzi, ołowiu, manganu, niklu i cynku w ekstraktach z wodą królewską. Metody płomieniowej i elektrotermicznej absorpcyjnej spektrometrii atomowej.*
34. PN-ISO 11277:2005. *Jakość gleby - Oznaczanie składu granulometrycznego w mineralnym materiale glebowym - Metoda sitowa i sedymentacyjna*
35. PN-ISO 11261: 2002. *Jakość gleby. Oznaczanie azotu ogólnego. Zmodyfikowana metoda Kjeldahla.*
36. PN-ISO 11263:2002. *Jakość gleby, Oznaczanie fosforu, Spektrometryczne oznaczanie fosforu rozpuszczalnego w roztworze wodorowęglanu sodu, 2002.*
37. PN-ISO 11465:1999. *Jakość gleby, Oznaczanie zawartości suchej masy gleby i wody w glebie w przeliczeniu na suchą masę gleby, Metoda wagowa.*
38. PN-R-04032:1998. *Gleba i utwory mineralne, Podział próbek i oznaczanie składu granulometrycznego.*
39. PN-R-04033:1998 *Gleby i utwory mineralne. Podział na frakcje i grupy granulometryczne.*

40. **Raicevic, S., Kaludjerovic-Radoicic, T., Zouboulis, A.I.:** *In-situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: theoretical prediction and experimental verification.* Journal of Hazardous Materials B 117. 41–53 (2005).
41. **Raymond A., Wuana I., Okieimen F.E.:** *Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation.* International Scholarly Research Network. ISRN Ecology. 17: 20–41 (2011).
42. **Siebielska I., Janowska B.:** *Porównanie zawartości wybranych metali ciężkich w próbkach kompostów.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 13. 815–830 (2011).
43. **Sims J.T., Pierzynski G.M.:** *Assessing the impacts of agricultural, municipal, and industrial by-products on soil quality.*[w]: J.F. Power, W.A. Dick (red), Land Application of Agricultural, Industrial, and Municipal By-products, Soil Science Society of America Inc., 237–262 (2000).
44. **Tsadiras C.D.:** *Heavy Metals Forms in Biosolids, Soils and Biosolid-Amended Soil.* [w]: Magdi Selim H. (red) Dynamics and Bioavailability of Heavy Metals in the Rootzone. CRC Press. 271–291 (2001).
45. **Tsao, D.T.:** *Overview of Phytotechnologies.* [w] Tsao D.T. (red), Phytoremediation. Springer. Berlin. 1-51. 2003.
46. **Violante A., Cozzolino V., Perelomov L., Caporale A.G., Pigna M.:** *Mobility and bioavailability of HM and metalloids in the soil,* J. Soil. Sci. Plant Nutr. 10 (3). 268–292 (2010).
47. **Wang L.Q., Luo L., Ma Y.B., Wei D.P., Hua L.:** *In situ immobilization remediation of heavy metals-contaminated soils: a review.* Chinese Journal of Applied Ecology. 20. 5. 1214–1222 (2009).

Chemofitostabilisation of Soil Contaminated with Cadmium, Lead and Zinc

Abstract

Assisted phytostabilisation involves the use of plants and soil additives for physical stabilization of the soil and chemical immobilization of contaminants. This technique aims to establish a vegetation cover with metal-tolerant plants and thus reduce leaching of metals. The main aim is to reduce the risk of incorporation of metal into the food chain.

In the conducted experiment contaminated soil was collected from the area surrounding a zinc smelter in Miasteczko Śląskie, in the Silesia region of Poland. Soil in the study area has been contaminated with metals, especially Cd, Pb and Zn. Moreover, soils of the study area are also acidified. The role of sew-

age sludge and inorganic amendments as an immobilising agents in the attenuating phytostabilisation of metal-contaminated soil was evaluated using grass species *Festuca arundinacea* Schreb. The biosolid used was anaerobically digested sewage sludge, collected from the industrial waste water treatment plant and juices manufacturer (food industry).

The soil was mixed with sewage sludge (sewage sludge accounted for 1 and 3% of dry weight), lime and inorganic fertilizers (potassium phosphate, TSP at 0.8% each). A plant growth experiment was conducted in a growth chamber for 10 weeks. The plants were grown under artificial conditions, suitable for proper growth of plants. Plants growing on amended soil were devoid of any macroscopic symptoms of metal toxicity or nutrient deficiency, in contrast to plants grown on non-amended soil, where growth was inhibited and some phytotoxic effects were observed. For amended soil, plant growth was most likely influenced by improved soil conditions due to nutrient-rich amendments and metals immobilisation. Mobile fractions of metals decreased in amended soil, and the same pattern was observed for metal concentrations in plant tissues. However, the best results were obtained for the variants of combined application of sewage sludge and inorganic amendments. All investigated metals accumulated mainly in root tissues in combination with sewage sludge application. A significant reduction in metal uptake by plants was achieved after sewage sludge application, which is attributed to decreased bioavailability and the stabilisation of metals in soil.

In the experiment the introduction of soil liming treatment allowed to maintain the pH at a constant level after 10 weeks of the experiment (5.5–7) (Fig. 1). The K5-K10 variants achieved a significant reduction in bioavailable forms (0.01 M CaCl₂ extraction). In a study of biomass (Fig. 3) the highest yield (5.5 g DM) was obtained for the combined use of a combination of potassium and phosphate deposits and combinations of superphosphate and combined use of sewage sludge (2.5 g DM/pot).

The highest immobilization effects were obtained for combined application of sewage sludge, lime fertilizer and superphosphate or potassium phosphate as compared to other options. The highest degree of immobilization of three tested heavy metals: cadmium, zinc and lead was obtained only with the application of sewage sludge and mineral amendments at a dose of TW +FP 0.8% + 1% d.m. sewage sludge. Effective process of chemophytostabilisation with the use of grass and organic additive and inorganic additives in situ sandy areas and heavily contaminated with heavy metals, can be obtained solely with the combined use of investigated additives and treatment.