

MATEUSZ CUSKE, ANNA KARCZEWSKA\*

**ELEMENTY OCENY RYZYKA ŚRODOWISKOWEGO  
ZWIĄZANEGO Z APLIKACJĄ MATERII ORGANICZNEJ  
DO GLEB ZANIECZYSZCZONYCH METALAMI CIĘŻKIMI  
Z REJONU HUTY MIEDZI**

*Streszczenie*

*Artykuł przedstawia wyniki badań chemicznych i ekotoksykologicznych pięciu gleb pozyskanych z obszaru zanieczyszczonego metalami ciężkimi zlokalizowanego w bezpośrednim sąsiedztwie Huty Miedzi Legnica, jak również wyniki analiz właściwości ich roztworów glebowych. Badania takie powinny stanowić podstawę oceny ryzyka ekologicznego dla terenów zanieczyszczonych. W badaniach uwzględniono także wpływ wybranych dodatków organicznych, powszechnie stosowanych w remediacji, na rozpuszczalność i ekotoksyczność metali ciężkich. Niektóre z dodatków, np. alkaliczny osad ściekowy, spowodowały radykalny wzrost rozpuszczalności miedzi, która bezpośrednio determinowała poziom ryzyka środowiskowego.*

Słowa kluczowe: roztwór glebowy, MarcoRhizon, specjacja, rozpuszczalność, ekstrakcja, ekotoksykologia

**WSTĘP**

Ocena ryzyka środowiskowego, polegająca na szacowaniu zagrożeń dla człowieka i ekosystemów, wynikających z obecności zanieczyszczeń w środowisku, to stosunkowo nowa procedura wdrażana przez Unię Europejską jako narzędzie pomocnicze w ocenie stanu środowiska oraz diagnozie zagrożeń środowiskowych mogących zaistnieć w przyszłości. W świetle implementacji dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych [Dyrektywa...], a także zapisów ustawy Prawo ochrony środowiska, znowelizowanej w roku 2014, procedura oceny ryzyka środowiskowego, staje się ważnym elementem oceny stanu środowiska glebowego

---

\* Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu

w Polsce [Karczewska 2014]. Dotychczas obowiązujące standardy jakości środowiska opierają się jedynie na określeniu dopuszczalnych całkowitych zawartości substancji (w tym także metali ciężkich) w glebie. Wielokrotnie udowodniono jednak, iż całkowita zawartość metali ciężkich w glebie nie jest jedynym czynnikiem determinującym poziom zagrożeń środowiskowych i toksyczności gleb zanieczyszczonych [McLaughlin i in. 2000; Smolders i in. 2009]. Kluczowym czynnikiem decydującym o poziomie ryzyka środowiskowego jest bowiem rozpuszczalność metali ciężkich, która determinuje ich biodostępność i fitotoksyczność oraz toksyczność dla fauny i flory glebowej [François i in. 2004; Kabata-Pendias 2010; Nolan i in. 2003].

Ocena ryzyka środowiskowego powinna uwzględniać dwa główne aspekty: ocenę ryzyka zdrowotnego oraz ocenę ryzyka ekologicznego. Ta pierwsza opiera się na charakterystyce potencjalnych, negatywnych skutków zdrowotnych u człowieka, wynikających z narażenia na zanieczyszczenie [Wcisło 2009]. W ocenie tej uwzględnia się możliwe drogi narażenia człowieka wynikające między innymi z charakteru zanieczyszczonego obszaru, sposobu jego użytkowania, warunków hydrogeologicznych, a także właściwości danej substancji. Z kolei ocena ryzyka ekologicznego (do której nawiązują badania przedstawione w niniejszym artykule) związana jest z szacowaniem zagrożenia dla ekosystemów.

Ocena ryzyka środowiskowego odgrywa ważną rolę w zarządzaniu środowiskiem, jako narzędzie planistyczne i decyzyjne [Bartell i in. 1992; US-EPA 1998]. Jednak należy podkreślić, że oszacowanie ryzyka ekologicznego związanego z zanieczyszczeniem gleb jest procesem wieloetapowym i złożonym, co wynika z złożoności funkcji, jakie w ekosystemie pełni gleba [Burton i in. 2002]. Dotychczas zaproponowano wiele różnych procedur oceny ryzyka środowiskowego dla gleb zanieczyszczonych, z których niektóre zostały wdrożone w praktyce w różnych krajach.

Jedną z metod oceny ryzyka ekologicznego, metoda TRIAD, opiera się na analizie tzw. zróżnicowanych linii dowodowych (ang. lines of evidence – LoE), będących głównymi składowymi oceny, uwzględniających wskaźniki chemiczne, (eko)toksykologiczne oraz ekologiczne [Jensen i Mesman 2006; Klimkiewicz-Pawlas i in. 2013]. Metoda ta została wstępnie zaproponowana do oceny jakości osadów dennych w wodach naturalnych [Chapman 1990], następnie zaś zaimplementowana do oceny stanu zanieczyszczenia gleb w Holandii i włączona do regulacji prawnych (Dutch Soil Protection Act) oraz prac standaryzacyjnych [NEN 5737:2010].

Analizy chemiczne, stanowiące jeden z komponentów metody TRIAD, uwzględniają określenie całkowitej zawartości zanieczyszczeń w glebach, a także rozpoznanie koncentracji form bioprzyswajalnych. Stosuje się w tym celu proste ekstrakcje chemiczne, ekstrakcje sekwencyjne, ale także badanie bioakumulacji zanieczyszczeń przez rośliny [Rauret 1998].

Z kolei badania toksykologiczne bazują na analizie wpływu substancji zanieczyszczających na organizmy żywe. Zwykle wykorzystuje się w nich organizmy wskaźnikowe, charakterystyczne dla różnych poziomów troficznych w ekosystemie. Zaletą stosowania biotestów jest przede wszystkim możliwość określenia wielkości dawki zanieczyszczenia wywołującej efekt toksyczności ostrej lub przewlekłej, co z kolei pozwala na oszacowanie skutków ekspozycji organizmów na daną substancję [Traczewska 2011]. Biotesty zwykle wykorzystują jako główne grupy organizmów bakterie, bezkręgowce oraz rośliny wyższe. Do szybkich, powtarzalnych i rzetelnych testów bakteryjnych zaliczyć należy testy wykorzystujące bioluminescencję bakterii. Do najczęściej stosowanych należą: LUMISTox®, ToxAlert, DeltaTox oraz Microtox® [Jakubus i Tatuśko 2015]. Ten ostatni jest czuły na ponad 1300 związków chemicznych [Zima 2012]. Do testów wykorzystujących bezkręgowce należą między innymi: Ostratoxkit, CeriodaphnoToxkit oraz Thamnotoxkit, w których podstawą do badania toksyczności jest określenie przeżywalności organizmów. Z kolei do wskaźnikowych roślin wyższych zalicza się zwykle gatunki roślin szybko rosnących. W testach tych poddaje się analizie kiełkowanie nasion oraz inhibicję elongacji korzenia i pędu, co jest standaryzowane zgodnie z polską normą [PN-ISO 11269-1:1998], a także przyrost biomasy i ewentualnie pobranie zanieczyszczeń przez korzenie i części nadziemne. W tej grupie biotestów powszechnie wykorzystuje się mikrobiotesty, takie jak Phytotoxkit, w których analizie podlega inhibicja elongacji korzenia i pędów *Sorghum saccharatum*, *Lepidium sativum* oraz *Sinapis alba*, w stosunku do próby kontrolnej.

Badania ekologiczne opierają się na biomonitoringu z wykorzystaniem organizmów występujących in-situ, w miejscu zanieczyszczenia, oraz ocenie stanu ekologicznego ekosystemu narażonego na zanieczyszczenie.

Przedstawiony zarys metodyki oceny ryzyka środowiskowego wskazuje, że ważną rolę w tej ocenie powinny spełniać analizy chemiczne i ekotoksykologiczne roztworów glebowych. Ten aspekt badań może być szczególnie ważny zwłaszcza w projektowaniu działań remediacyjnych, które stawiają za cel nie tyle oczyszczanie gleb, ile stabilizację zanieczyszczeń w glebie. Do często stosowanych zabiegów remediacyjnych służących immobilizacji zanieczyszczeń należy m.in. wprowadzanie do gleb zanieczyszczonych materii organicznej, co ma na celu przede wszystkim zwiększenie powierzchni sorpcyjnej, ale także poprawę właściwości fizycznych gleby i jej żyzności w celu stworzenia warunków korzystnych dla rozwoju mikroorganizmów glebowych odpowiedzialnych m.in. za udostępnianie składników pokarmowych i procesy biotransformacji zanieczyszczeń organicznych.

Należy jednak zwrócić uwagę, że stosowanie materii organicznej, zwłaszcza bogatej w niskocząsteczkowe związki organiczne, może powodować efekty niepożądane, polegające na wzroście rozpuszczalności metali ciężkich wskutek mo-

dyfikacji pH lub tworzenia przez metale połączeń kompleksowych z rozpuszczalną frakcją związków organicznych (DOC) [Bolan i in. 2011; Park i in. 2011; Wu i in. 2003]. Podobnych efektów można spodziewać się też wskutek rozkładu ściółek [Bolan i in. 2011; Kabała i in. 2014].

Artykuł przedstawia wyniki badań nad składem chemicznym i wybranymi właściwościami ekotoksykologicznymi roztworów glebowych pozyskanych z gleb sąsiadujących z Hutą Miedzi Legnica w kontekście oceny ryzyka środowiskowego wynikającego z zanieczyszczenia tych gleb metalami ciężkimi. Do gleb aplikowane były dodatki organiczne modyfikujące rozpuszczalność metali ciężkich.

## MATERIAŁY I METODY

W badaniach wykorzystano pięć różnie zanieczyszczonych gleb z obszaru zalesionego strefy ograniczonego użytkowania Huty Miedzi Legnica. Do gleb tych aplikowano dodatki organiczne: trzy rodzaje materiałów organicznych wykorzystywanych w remediacji (węgiel brunatny, kompost, osad ściekowy) oraz ściółkę bukową.

Badania, których przedmiotem była analiza właściwości chemicznych gleb i pozyskanych z nich roztworów glebowych, a także rozpoznanie ich oddziaływania na organizmy żywe, obejmowały dwie serie doświadczeń:

- doświadczenie inkubacyjne
- doświadczenie wazonowe.

W doświadczeniu inkubacyjnym badano dynamikę zmian właściwości gleb i roztworów glebowych, uwzględniając przy tym specjację metali oraz oddziaływania ekotoksykologiczne, w czasie 1-30 dni po wprowadzeniu do gleb dodatków organicznych. W doświadczeniu wazonowym analizowano wpływ zastosowanych dodatków na wzrost dwóch gatunków traw oraz na pobranie przez nie metali ciężkich.

Wszystkie doświadczenia realizowane były w 3 powtórzeniach.

### **Materiał glebowy i dodatki organiczne**

Czynnikiem decydującym o wyborze punktów pobrania próbek materiału glebowego w rejonie Huty było zróżnicowane zanieczyszczenie gleb miedzią i innymi metalami. Gleby przeanalizowano pod kątem podstawowych właściwości metodami opisanymi w publikacjach szczegółowych autorstwa Cuske i in. (2016a,b). Określono między innymi skład granulometryczny gleb, zawartość węgla organicznego, pH, a także całkowitą zawartość Cu, Zn i Pb. Dodatkowo

oznaczono zawartość rozpuszczalnego węgla organicznego (DOC), oraz koncentrację jonów wodororozpuszczalnych.

Do gleb aplikowano trzy rodzaje dodatków organicznych stosowanych powszechnie w remediacji. Węgiel brunatny (LG), o dobrych właściwościach sorpcyjnych ale kwaśnym odczynie, to produkt granulowany, komercyjny, przeznaczony do użytkowania w ogrodnictwie, pochodzący z kopalni Turów. Kompost (CO) to produkt wytworzony z odpadów zielonych z terenu Wrocławia, kompostowany dwuetapowo – przez trzy dni w bioreaktorze, w kontrolowanych warunkach dostępu tlenu, a następnie pryzmowany przez trzy tygodnie. Osad ściekowy (SS), o alkalicznym odczynie, pozyskano z wrocławskiej oczyszczalni ścieków komunalnych w Jankówku. Osad był przetwarzany w procesie fermentacji metanowej, a następnie wapnowany w celu higienizacji. Jako dodatkowy rodzaj materii organicznej w doświadczeniach wykorzystano nierozłożoną ściółkę bukową pozyskaną ze stanowiska kwaśnej buczyny. Podstawowe właściwości dodatków organicznych określono tymi samymi metodami jak zastosowane w analizach materiału glebowego.

### **Doświadczenie wazonowe**

Gleby bez dodatków oraz z dodatkami organicznymi, zastosowanymi w dawce 5% wagowych, wykorzystano w doświadczeniu wazonowym z użyciem dwóch gatunków traw: kostrzewy czerwonej (*Festuca rubra*) oraz życicy trwałej (*Lolium perenne*). Po wymieszaniu gleb z dodatkami i tygodniowej inkubacji (przy wilgotności odpowiadającej 80% połowej pojemności wodnej), w wazonach wysiano trawy. Określono procent wschodów, a po 6 i 18 tygodniu wegetacji ścięto części nadziemne. Następnie pozyskano korzenie. Części podziemne oczyszczono metodą opisaną przez Cuske i in. [2014a]. Materiał roślinny następnie wysuszono i określono jego masę oraz zawartość Cu, Zn i Pb metodą taką samą jak w przypadku gleb i dodatków organicznych. Do walidacji metody analitycznej wykorzystano materiał referencyjny NCS DC 73348 [Cuske i in. 2016b].

Gleby wykorzystane w doświadczeniu wazonowym poddano ekstrakcjom w 0,01M CaCl<sub>2</sub> oraz 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [Rauret 1998], celem określenia zawartości form wymiennych metali ciężkich, uważanych za aktualnie bioprzyswajalne.

### **Doświadczenie inkubacyjne**

W doświadczeniu inkubacyjnym wykorzystano gleby i dodatki w takich samych ilościach jak w doświadczeniu wazonowym. Materiał inkubowano utrzymując 80% połowej pojemności wodnej, a następnie, po 1, 2, 7, 14 i 30 dniu

inkubacji, pobierano roztwory z wykorzystaniem próbników podciśnieniowych MacroRhizon [Cuske i in. 2014b]. Roztwory glebowe poddano analizom chemicznym [Cuske i in. 2016a], w których określono stężenia Cu, Zn, Pb, a dodatkowo także Ca, Mg i K oraz pH roztworów. Oznaczono też stężenia rozpuszczalnego węgla organicznego (DOC), oraz azotu amonowego. Uzyskane dane, charakteryzujące skład chemiczny roztworów, wykorzystano w celu określenia specjacji metali ciężkich, z wykorzystaniem modelu dostępnego w programie Visual Minteq v.3.1 [Cuske i in. 2016a].

Roztwory glebowe poddano dwóm testom ekotoksykologicznym: Phytotxkit (w wersji zmodyfikowanej) [Cuske i in. 2015], z wykorzystaniem nasion dwóch gatunków roślin: *Sinapis alba* i *Sorghum saccharatum*, w którym mierzono inhibicję elongacji korzeni i pędów, oraz Microtox®, w którym analizowano inhibicję bioluminescencji bakterii *Vibrio fischeri* [Cuske i in. 2016c].

## WYNIKI I DYSKUSJA

### Właściwości gleb bez dodatków

Zgodnie z założeniem, gleby różniły się istotnie całkowitą zawartością Cu, Zn i Pb, a także odczynem. Dodatkowo gleby różniły się znacząco zawartością węgla organicznego oraz węgla rozpuszczalnego (DOC). Skład granulometryczny badanych gleb był zbliżony (tabela 1).

Rozpuszczalność metali ciężkich, a w konsekwencji toksyczność roztworów glebowych, uzależniona była przede wszystkim od pH tych roztworów oraz koncentracji rozpuszczalnego węgla organicznego (DOC) będącego wskaźnikiem obecności niskocząsteczkowych związków organicznych. Największą toksycznością mierzoną w teście Microtox® oraz Phytotxkit spośród roztworów pozyskanych z gleb bez dodatków charakteryzowały się roztwory wyekstrahowane z gleb nr 3 i 2, to jest z gleb o najniższych wartościach pH. Ich roztwory glebowe charakteryzowały się najwyższymi stężeniami miedzi, cynku i ołowiu. Podobne zależności uzyskano również w wynikach ekstrakcji gleb roztworem 0,01M CaCl<sub>2</sub>, gdzie stężenia Cu i Zn rosły w szeregu gleb 1-3, zgodnie z malejącymi wartościami pH tych gleb. Wyniki ekstrakcji 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> wykazywały zależność odwrotną, to jest trend spadkowy w szeregu gleb 1-3 (tabela 2). Związane to było najprawdopodobniej z kompleksowaniem miedzi przez uwalniany amoniak w ekstraktach z gleb najsilniej zanieczyszczonych (1-2), przy wysokim pH tych gleb. Dominującymi formami metali w roztworach glebowych pozyskanych z użyciem próbników MacroRhizon, określonymi w oparciu o wyniki modelowania, były wolne jony oraz formy skompleksowane z niskocząsteczkową materią organiczną, w uproszczeniu traktowane w modelu jako kompleksy z kwasami fulwowymi.

Tab. 1. Podstawowe właściwości gleb i dodatków  
Table 1. Basic properties of soils and organic additions

| Material badawczy (Material) |    | Całkowita zawartość (Total content) |      |      | C <sub>org.</sub> | DOC*               | pH w 1M KCl | Grupa granulometryczna (grain size composition) | % udział frakcji, mm (share of fractions) |            |        |
|------------------------------|----|-------------------------------------|------|------|-------------------|--------------------|-------------|---|---|------------|--------|
|                              |    | Cu                                  | Zn   | Pb   |                   |                    |             |   | 0,05-2,0                                  | 0,002-0,05 | <0,002 |
|                              |    | mg·kg <sup>-1</sup>                 |      |      | %                 | g·kg <sup>-1</sup> |             |   |   |            |        |
| Gleby (Soil)                 | 1  | 5180                                | 368  | 1148 | 0,90              | 0,85               | 7,38        | pyi   | 30  | 55         | 15     |
|                              | 2  | 3732                                | 295  | 880  | 0,76              | 0,8                | 6,41        | pyi   | 21  | 58         | 21     |
|                              | 3  | 1686                                | 174  | 862  | 1,30              | 1,80               | 5,22        | pyi   | 19  | 59         | 22     |
|                              | 4  | 531                                 | 94   | 156  | 0,66              | 1,40               | 7,00        | pyi   | 33  | 54         | 13     |
|                              | 5  | 301                                 | 79   | 93   | 0,93              | 1,60               | 7,15        | pyi   | 31  | 55         | 14     |
| Dodatki (Additions)          | LG | 4,0                                 | 8,0  | 4,2  | 62,0              | 0,16               | 4,54        | n.o.  |   |            |        |
|                              | CO | 267                                 | 89,7 | 34   | 24,0              | 2,7                | 6,73        |   |   |            |        |
|                              | SS | 121                                 | 319  | 29   | 28,0              | 42,3               | 9,61        |   |   |            |        |
|                              | BL | 25                                  | 56   | 18   | 34,6              | 3,7                | 5,50        |   |   |            |        |

LG: węgiel brunatny (lignite); CO: kompost (compost); SS: osad ściekowy (sewage sludge); BL: ściółka bukowa (beech litter), \*DOC oznaczony w wodnym ekstrakcie 1:10; m:V (DOC established in the water extract 1:10; m:V); n.o.- nie oznaczono (not determined); pyi – pył ilasty (silt loam) - zgodnie z klasyfikacją uziarnienia PTG 2008 (acc. to grain size classification PSSS 2008)

### Wpływ dodatków organicznych na wyniki analiz chemicznych gleb i testów ekotoksykologicznych

O rozpuszczalności metali w glebach z dodatkami organicznymi oraz o toksyczności roztworów glebowych pozyskiwanych z tych gleb decydował szereg współdziałających, wzajemnie od siebie zależnych czynników chemicznych.

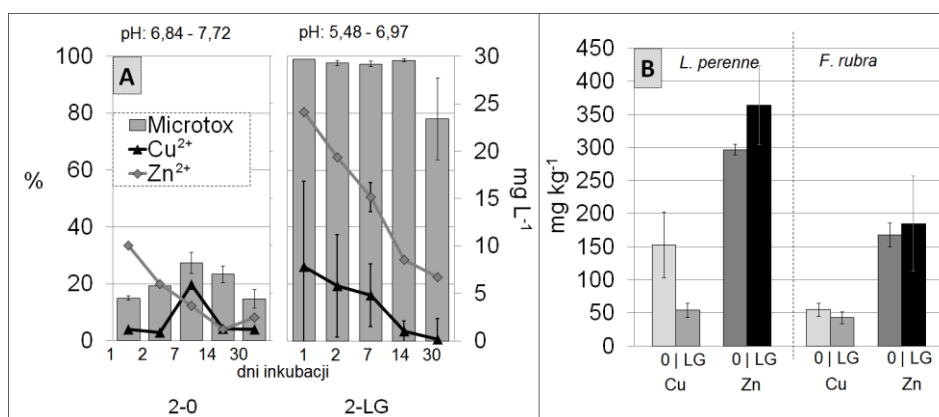
Tab. 2. Zawartość Cu ekstrahowanej (mg·kg<sup>-1</sup>) 0,01M CaCl<sub>2</sub> i 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> w glebach kontrolnych oraz w glebach z dodatkami (średnia z trzech powtórzeń)  
Table 2. Content of Cu extractable (mg kg<sup>-1</sup>) with 0,01M CaCl<sub>2</sub> i 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> in control soils and soils with additions (mean of three replicates)

| Dodatek  | Cu, mg·kg <sup>-1</sup> |      |      |      |      |                                    |     |      |      |      |
|----------|-------------------------|------|------|------|------|------------------------------------|-----|------|------|------|
|          | 0,01M CaCl <sub>2</sub> |      |      |      |      | 1M NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> |     |      |      |      |
| nr gleby | 1                       | 2    | 3    | 4    | 5    | 1                                  | 2   | 3    | 4    | 5    |
| 0        | 0,45                    | 1,10 | 3,30 | 0,30 | 0,35 | 188                                | 80  | 19,0 | 1,00 | 1,7  |
| LG       | 0,40                    | 2,15 | 5,40 | 0,20 | 0,20 | 140                                | 62  | 16,0 | 1,0  | 0,5  |
| CO       | 0,85                    | 0,80 | 1,60 | 0,40 | 0,30 | 141                                | 59  | 30,0 | 1,0  | 2,3  |
| SS       | 6,50                    | 5,60 | 4,15 | 1,55 | 0,95 | 245                                | 167 | 7,5  | 7,5  | 2,70 |
| BL       | 0,85                    | 1,85 | 4,95 | 0,65 | 0,40 | 127                                | 159 | 16,0 | 3,0  | 1,7  |

Szczegółowa analiza czynnikowa efektów rozpuszczalności metali, specjacji w roztworach i ich toksyczności wobec różnych organizmów opisana została w kilku pracach [Cuske i in. 2016a,b,c]. Poniżej przedstawiono wybrane przykłady, ilustrujące efekty oddziaływania opisywanych czynników w wyniku aplikacji poszczególnych dodatków organicznych.

### Węgiel brunatny (LG)

Dodatek węgla brunatnego, o kwaśnym odczynie, spowodował zakwaszenie gleb, zatem nie nastąpiła poprawa sorpcji metali ciężkich, a zintensyfikowanie ich desorpcji do roztworu glebowego, w szczególności w glebach o najniższym pH – tj. glebach nr 2 i 3. Potwierdzają to również wyniki ekstrakcji chlorkiem wapnia, gdzie stężenie metali w ekstraktach z tych gleb po dodaniu LG, było wyższe w porównaniu do prób kontrolnych. Z kolei wyniki ekstrakcji  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , wskazały na niższe zawartości rozpuszczalnej miedzi, cynku i ołowiu w glebach z dodatkiem LG w porównaniu do gleb kontrolnych (bez dodatków).



Wykres 1. Toksyczność roztworów glebowych pozyskanych z gleby nr 2 bez dodatku (0) i z dodatkiem węgla brunatnego (LG). A. Procent inhibicji luminescencji *V. fischeri* w teście Microtox®, na tle stężeń wolnych jonów  $\text{Cu}^{2+}$  i  $\text{Zn}^{2+}$ . B. Stężenie Cu i Zn w częściach nadziemnych *L. perenne* i *F. rubra*

Figure 1.A: Toxicity of soil solutions extracted from soil No. 2 without amendment (0) and treated with lignite (LG). A. Percentage of luminescence inhibition of *V. fischeri* in Microtox®, related to concentrations of free ions  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ . B. Cu and Zn concentrations in shoots of *L. perenne* and *F. rubra*

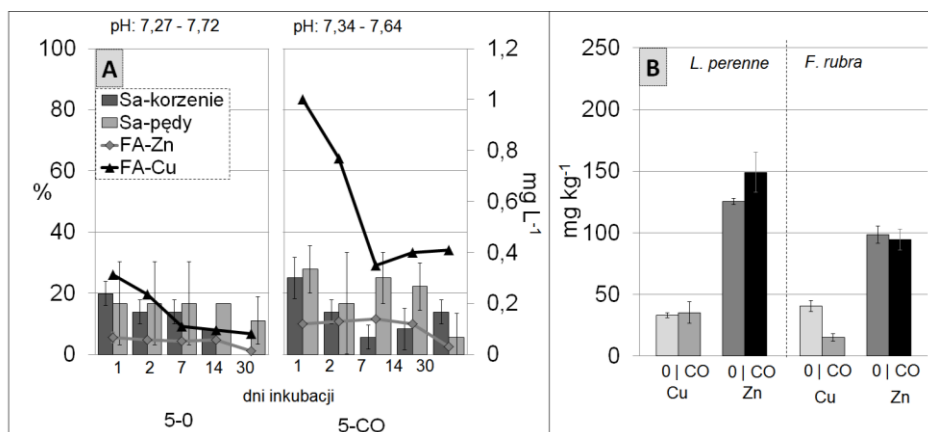
Dominującymi formami metali ciężkich w roztworach glebowych były wolne jony metali, które były toksyczne w szczególności dla bakterii *Vibrio fischeri* wykorzystanych w teście toksyczności Microtox® (wykres 1A).



Nie stwierdzono natomiast silnej toksyczności tych roztworów dla roślin wyższych – *Sinapis alba* i *Sorghum saccharatum* w teście Phytotoxkit. Ponadto, zwiększone stężenia wolnych jonów miedzi i cynku w roztworach nie wpłynęły istotnie na ich akumulację w częściach nadziemnych traw testowych, w porównaniu do prób kontrolnych (wykres 1B) [Cuske i in. 2016c]. Stwierdzono jednak zwiększoną koncentrację miedzi w korzeniach traw, co świadczy o braku translokacji miedzi między korzeniami a częściami nadziemnymi [Cuske i in. 2016b].

### Kompost (CO)

Wyniki ekstrakcji w 0.01M CaCl<sub>2</sub> wskazują na mniejsze zawartości form wymiennych metali w glebach z dodatkiem CO w porównaniu do gleb kontrolnych. Podobne zależności wynikają też z ekstrakcji 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Jednak stężenia metali w roztworach glebowych pozyskanych próbnikami MarcoRhizon były generalnie wyższe (prawie dwukrotnie) w porównaniu do stężeń w roztworach gleb kontrolnych (Wykres 2), z czego zdecydowaną większość (około 90%) stanowiły formy skompleksowanych z niskocząsteczkową materią organiczną (formy FA-Me).



Wykres 2. Toksyczność roztworów pozyskanych z gleby nr 5 bez dodatku (0) i z dodatkiem kompostu (CO). A. Procent inhibicji elongacji korzeni i pędów *Sinapis alba* w teście Phytotoxkit, na tle stężeń form Cu i Zn skompleksowanych ze związkami organicznymi (FA-Cu i FA-Zn). B. Stężenie Cu i Zn w częściach nadziemnych *L. perenne* i *F. rubra*

Figure 2. Toxicity of soil solutions extracted from soil No. 5 without amendment (0) and treated with compost (CO). A. Inhibition of shoots and roots elongation measured for *Sinapis alba* in the test Phytotoxkit, related to concentrations of organically-complexed Cu and Zn (FA-Cu and FA-Zn). B. Cu and Zn concentrations in the shoots of *L. perenne* i *F. rubra*

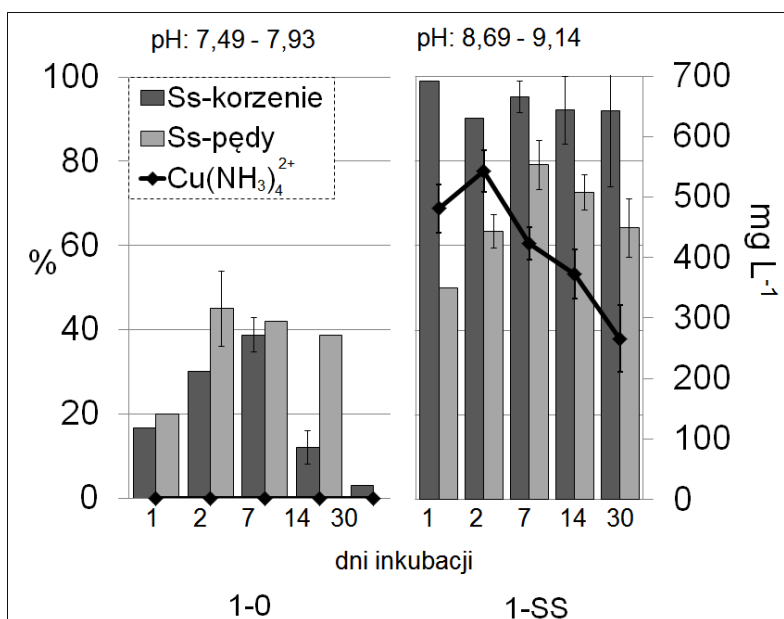
Było to zapewne związane przede wszystkim z aplikacją do gleb dodatkowej puli DOC obecnego w kompoście [Cuske i in. 2016a]. Wyższym stężeniom metali w roztworach glebowych w wariantach z CO odpowiadała nieznacznie tylko (nieistotnie statystycznie) zwiększona toksyczność roztworów glebowych dla roślin w teście Phytotxkit. Można zatem sądzić, iż formy metali skompleksowane z rozpuszczalną materią organiczną pochodzącą z CO w tych ilościach nie są toksyczne dla roślin wyższych [Cuske i in. 2016c]. Nie są też szczególnie intensywnie pobierane przez trawy, co potwierdzają wyniki uzyskane w doświadczeniu wazonowym (Wykres 2B) [Cuske i in. 2016b]. Dodatek kompostu nie wpłynął istotnie na zwiększenie pobrania miedzi i cynku przez części podziemne i nadziemne traw. Natomiast stężenie metali w takich ilościach w roztworach było toksyczne dla bakterii *V. fischeri* u których zaobserwowano dwukrotnie wyższą inhibicję bioluminescencji po aplikacji roztworów z gleb nr 1, 2, 4 i 5 z dodatkiem kompostu w porównaniu do prób kontrolnych.

### Osad ściekowy (SS)

Dodatek wapnowanego osadu ściekowego po fermentacji metanowej spowodował radykalny wzrost rozpuszczalności miedzi i zasadniczą zmianę obrazu specjacji miedzi i cynku w roztworach glebowych [Cuske i in. 2016a]. Całkowite stężenie miedzi w roztworach wodnych pobranych próbnikami MacroRhizon z gleb najsilniej zanieczyszczonych (nr 1-2) z dodatkiem osadu ściekowego osiągało ekstremalnie wysokie wartości: 323-669 mg L<sup>-1</sup>. W warunkach alkalicznego odczynu i wysokiego stężenia azotu amonowego, w roztworach glebowych powstały specyficzne kompleksy amina miedziowe, spośród których największy udział (66-86%) miały kompleksy tetraamina miedziowe Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup>. Potwierdzeniem powstawania tych kompleksów była granatowa barwa roztworów glebowych. Ekstrakcja w chlorku wapnia potwierdza bardzo wysoki udział łatwo rozpuszczalnych form miedzi, i jednocześnie zmniejszoną rozpuszczalność Zn i Pb w glebach z dodatkiem osadu ściekowego w stosunku do gleb kontrolnych. Z kolei wyniki ekstrakcji gleb 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> wskazują na jakoby niższą rozpuszczalność wszystkich analizowanych metali, to jest Cu, Zn i Pb w glebach z dodatkiem SS, w porównaniu do gleb kontrolnych (z wyjątkiem gleby nr 1 i 2). Fakt ten należałoby tłumaczyć tym, iż podczas przebiegu ekstrakcji gleb kontrolnych także miało miejsce kompleksowanie miedzi z amoniakiem, którego źródłem był sam odczynnik ekstrahujący.

Głównym czynnikiem związanym z toksycznością roztworów pozyskanych z gleb z dodatkiem SS, było bardzo wysokie całkowite stężenie Cu w roztworach, związane przede wszystkim z obecnością kompleksów Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> [Baba i in. 2014; Cuske i in. 2016c], a także wysoka wartość pH roztworów, a także obec-

ność amoniaku rozpuszczonego w wodzie  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , powstającego w wyniku ulatniania z  $\text{NH}_4$ , który wpływa toksycznie na korzenie roślin [Rochette i in. 2001]. Analiza PCA wykazała, że pH roztworów w połączeniu z wysokim stężeniem amoniaku były toksyczne w szczególności dla korzeni *Sinapis alba*, z kolei obecność kompleksów  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  była istotnie powiązana z toksycznością mierzona w teście Microtox®, w mniejszym zaś stopniu z inhibicją rozwoju nasion *Sorghum Saccharatum*. Wykres 3 ilustruje inhibicję elongacji pędów i korzeni nasion *Sorghum Saccharatum*, po aplikacji roztworów glebowych z gleby nr 1 bez dodatku (0) i z dodatkiem osadu ściekowego (SS), na tle stężenia kompleksów  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  w roztworze. Zmniejszenie inhibicji w czasie inkubacji wiązało się ze zmniejszeniem stężenia kompleksów tetraamina miedziowych w roztworach.



Wykres 3. Toksyczność roztworów glebowych pozyskanych z gleby nr 1 bez dodatku (0) i z dodatkiem osadu ściekowego (SS) mierzona jako procent inhibicji elongacji korzeni i pędów *Sorghum saccharatum* w teście Phytotoxkit, na tle stężeń kompleksów  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

Figure 3. Toxicity of soil solutions extracted from soil No. 1 without amendment (0) and treated with sewage sludge (SS). Inhibition of shoots and roots elongation measured for *Sorghum saccharatum*, in the test Phytotoxkit, related to the concentrations of  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  complexes.

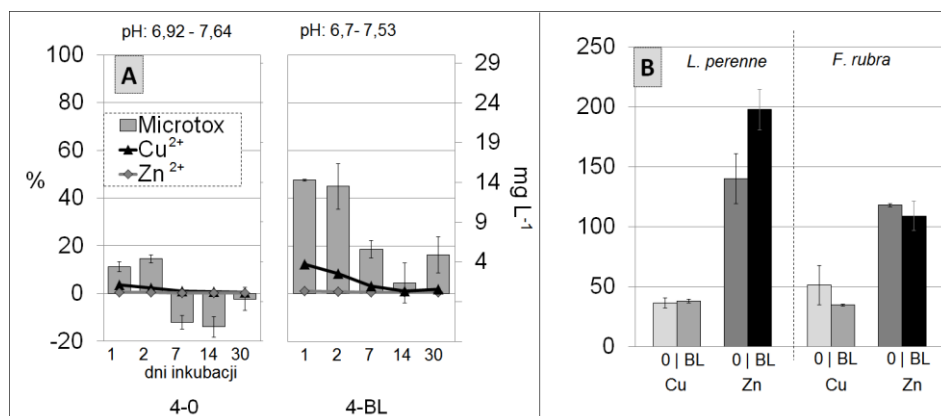
Bardzo wysokie stężenia miedzi w roztworach glebowych z gleb nr 1-3 z dodatkiem SS spowodowały też 100% inhibicję elongacji korzeni i pędów *Sinapis alba* oraz 100% inhibicję luminescencji *V. fischeri*. Jedynie w glebach nr 4-5

(mniej zanieczyszczonych) inhibicja była słabsza, na poziomie około 85%. Dodatek osadu ściekowego SS do gleb spowodował również obumarcie traw w glebach nr 1 i 2 w doświadczeniu wazonowym, a w przypadku pozostałych gleb radykalnie ograniczył biomasę traw. Jednak stężenia metali w częściach nadziemnych i podziemnych tych traw nie różniły się istotnie od prób kontrolnych.

### Ściółka bukowa (BL)

Dodatek ściółki bukowej do gleb spowodował nieznaczne zakwaszenie gleb i roztworów glebowych, co skutkowało zwiększeniem stężeń wolnych jonów metali w roztworach glebowych pozyskanych próbnikami MarcoRhizion. Podobnie, jak w przypadku dodatku LG, największe stężenia metali zaobserwowano w roztworach pozyskanych z gleby nr 2, o najniższym pH, – były one jednak znacznie niższe. Ekstrakcja 0,01M CaCl<sub>2</sub> potwierdziła zwiększoną rozpuszczalność metali w glebach z dodatkiem BL w porównaniu do gleb kontrolnych. Z kolei wyniki ekstrakcji 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> wskazywałyby na zmniejszenie rozpuszczalności Cu, Zn i Pb w glebie nr 1 (najsilniej zanieczyszczonej) po dodaniu BL, a wzrost rozpuszczalności metali w pozostałych glebach. Analiza PCA wskazuje, że toksyczność roztworów glebowych pozyskanych z gleb z dodatkiem BL była uzależniona przede wszystkim od stężeń wolnych jonów metali – a w szczególności Cu<sup>2+</sup>. Wykres 4 przedstawia efekty ograniczenia luminescencji *V. fischeri* w teście Microtox® na przykładzie gleby nr 4 z dodatkiem BL.

Toksyczność roztworów glebowych, mierzona w teście Phytotoxkit, była w przypadku gleb nr 1-3 z dodatkiem ściółki BL nieznacznie wyższa niż w glebach kontrolnych, natomiast dla gleb nr 4-5 nie zaobserwowano istotnego statystycznie wzrostu toksyczności. Dodatek ściółki bukowej wpłynął na zwiększenie akumulacji metali w liściach i korzeniach *F. rubra* w doświadczeniu wazonowym tylko w przypadku gleb 1-3, natomiast w przypadku pozostałych gleb nie stwierdzono istotnych różnic. W przypadku *L. perenne* pobranie metali ciężkich z gleb z dodatkiem BL nie różniło się istotnie od pobrania metali z gleb kontrolnych, choć w pojedynczych przypadkach stwierdzono wyższe zawartości cynku w częściach nadziemnych traw po dodaniu do gleb ściółki, co można zapewne tłumaczyć silniejszym lokalnym zakwaszeniem gleby (Wykres 4B).



Wykres 4. Toksyczność roztworów glebowych pozyskanych z gleby nr 4 bez dodatków (0) i z dodatkiem ściółki bukowej (BL). A. Procent inhibicji luminescencji *V. fischeri* w teście Microtox®, na tle stężeń wolnych jonów Cu i Zn. B. Zawartości Cu i Zn w częściach nadziemnych *L. perenne* i *F. rubra*

Figure 4.A: Toxicity of solutions extracted from soil No. 4 without amendment (0) and treated with beech litter (BL). A. Percentage of luminescence inhibition of *V. fischeri*, related to concentrations of free ions Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup>. B: Cu and Zn concentrations in shoots of *L. perenne* i *F. rubra*

## PODSUMOWANIE

Wprowadzenie różnych rodzajów substancji organicznej do gleb zanieczyszczonych miedzią i innymi metalami powodowało istotne zmiany stężeń oraz specjacji metali ciężkich w roztworach glebowych uzyskanych w doświadczeniach inkubacyjnych. Generalnie, obniżenie wartości pH gleb wynikające z wprowadzenia dodatków w postaci węgla brunatnego (LG) i ściółki bukowej (BL), spowodowało wzrost rozpuszczalności metali [Cuske i in. 2013a,b] i zwiększenie stężeń wolnych jonów metali w roztworach, szczególnie toksycznych dla mikroorganizmów [Gadd i Griffiths 1977]. Zwiększenie stężeń wolnych jonów w roztworach nie wpłynęło jednak istotnie na pobranie metali przez badane trawy i ich akumulację w częściach nadziemnych. W niektórych przypadkach stwierdzono jednak silną akumulację miedzi i cynku w korzeniach traw, a efekt ten był najbardziej widoczny w przypadku gleb nr 1-2 z dodatkiem LG, gdzie w roztworach glebowych występowały bardzo wysokie stężenia form jonowych, związane z relatywnie niskimi wartościami pH.

Kolejnym czynnikiem, który przyczyniał się do wzrostu rozpuszczalności metali ciężkich w glebach, i bezpośrednio wpływał na toksyczność roztworów glebowych, była aplikacja substancji organicznej bogatej we frakcje rozpuszczalne,

co powodowało powstawanie rozpuszczalnych kompleksów organicznych metali. Efekt taki, opisywany w literaturze [Alloway 2013; Karczewska i in. 2011; Rutkowska i Szulc 2014], stwierdzono w szczególności w przypadku aplikacji do gleb kompostu CO, a w znacznie mniejszym stopniu, i tylko w glebach najsilniej zanieczyszczonych – także w przypadku aplikacji ściółki BL. Toksyczność tych połączeń przejawiała się w szczególności w teście Phytotxkit.

Aplikacja do gleb silnie alkalicznego osadu ściekowego po fermentacji meta-nowej, higienizowanego wapnem tlenkowym, spowodowała pojawienie się dodatkowych czynników odpowiedzialnych za radykalny wzrost rozpuszczalności metali, a w szczególności miedzi. Roztwory glebowe zawierały bardzo wysokie stężenia kompleksowych jonów tetraamina- miedziowych i wykazywały bardzo silną toksyczność zarówno wobec mikroorganizmów jak i roślin wyższych [Cuske i in. 2016a,c].

Zarówno stężenia metali w roztworach glebowych, jak i toksyczność roztworów, dla wszystkich gleb z dodatkami, a także dla gleb kontrolnych, zmniejszały się w czasie inkubacji. Związane to było najprawdopodobniej z przebiegiem procesów wiązania metali z ustabilizowaną materią organiczną, to jest początkową fazą stabilizacji zanieczyszczeń, określanej w literaturze jako „aging” lub „natural attenuation” [Ma i in. 2006, Rutkowska i Szulc 2014; Smolders i in. 2009].

Wyniki ekstrakcji gleb roztworem 0,01M CaCl<sub>2</sub> generalnie wskazywały na wzrost rozpuszczalności metali w glebach z dodatkami w porównaniu z glebami kontrolnymi, a zatem – na możliwość pojawienia się w roztworach form biopryswajalnych. Potwierdzono, że zawartość w glebie form metali podatnych na ekstrakcję 0,01M CaCl<sub>2</sub> jest dobrym wskaźnikiem rzeczywistej rozpuszczalności metali i oczekiwanych stężeń metali w roztworach glebowych [Novozamsky 1993 Sahuquillo 2003]. Co więcej, wyniki ekstrakcji CaCl<sub>2</sub> korespondowały z wynikami toksyczności mierzonej w teście Microtox®, natomiast korelacja z toksycznością ocenianą w testach w Phytotxkit nie była satysfakcjonująca.

Wyniki ekstrakcji gleb roztworem 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> wskazują na przydatność tego odczynnika do szacowania stężeń form wymiennych Zn i Pb w glebach. Natomiast stosowanie tej metody ekstrakcji w celu określania zawartości form aktualnie rozpuszczalnych Cu w glebach o odczynie alkalicznym jest nieuzasadnione. W przypadku gleb węglanowych, o alkalicznym odczynie, w wyniku ekstrakcji uwalniane są nie tylko formy wymienne, ale też inne formy miedzi, silniej związane z fazą stałą gleby, podatne na kompleksowanie z amoniakiem. Warto jednak zauważyć, że wyniki ekstrakcji gleb węglanowych roztworem 1M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> mogą wskazywać na potencjalne zagrożenia związane z możliwym uwalnianiem miedzi do roztworu glebowego z takich gleb w warunkach zwiększonej podaży jonów amonowych, np. w wyniku nawożenia mineralnego lub organicznego albo intensywnego rozkładu substancji organicznej.

## WNIOSKI

Przeprowadzone badania wskazują na zasadność stosowania łączonych metod badań, uwzględniających analizy chemiczne i testy ekotoksykologiczne, w ocenie ryzyka środowiskowego dla obszarów zanieczyszczonych metalami ciężkimi.

W celu oceny faktycznego ryzyka środowiskowego związanego z obecnością metali ciężkich w glebie, należy uwzględnić analizy chemiczne i ekotoksykologiczne rzeczywistych roztworów glebowych. Narzędziem przydatnym do pozyskiwania takich roztworów są próbniki MarcoRhizon.

Toksyczność roztworów glebowych w glebach zanieczyszczonych metalami ciężkimi uzależniona jest zarówno od stężenia jak i specjacji metali w roztworach. Wolne jony metali, których stężenie rośnie wraz z obniżaniem wartości pH, są toksyczne szczególnie dla mikroorganizmów, co potwierdziły wyniki testów Microtox®. Natomiast toksyczność metali dla roślin związana jest zarówno ze stężeniem form jonowych jak i form skompleksowanych z rozpuszczalną materią organiczną w roztworach.

Zabiegi remediacyjne na glebach zanieczyszczonych metalami ciężkimi, realizowane poprzez aplikację materii organicznej w postaci przetworzonych odpadów organicznych, ale także procesy transformacji ściółek leśnych w takich glebach, mogą powodować niepożądane skutki uboczne polegające na wzroście rozpuszczalności metali ciężkich. Dlatego działania związane z introdukcją materii organicznej do gleb zanieczyszczonych powinny być poprzedzone kompleksowymi badaniami identyfikującymi potencjalne ryzyko środowiskowe. Wprawdzie efekty wzrostu rozpuszczalności metali są przejściowe, niemniej jednak mogą one radykalnie zaburzyć funkcjonowanie szczególnie wrażliwych składników ekosystemów.

## PODZIĘKOWANIA

Autorzy publikacji dziękują KGHM Polska Miedź S.A. za wyrażenie zgody na pobranie materiału badawczego oraz na prowadzenie badań w obszarze strefy ograniczonego użytkowania w rejonie Huty Miedzi Legnica.

## LITERATURA

1. ALLOWAY B.J. (red.); 2013. Heavy metals in soils. Springer.
2. BABA A.A., GHOSH M.K., PRADHAN S.R., RAO D.S., BARAL A., AD-EKOLA F.A.; 2014. Characterization and kinetic study on ammonia leaching of complex copper ore. *Trans Nonferrous Met Soc China* 24(5): 1587-1595.

3. BARTELL SM., GARDNER RH., O'NEILL RV.; 1992. Ecological Risk Estimation. Lewis Publishers, Chelsea, MI.
4. BOLAN NS., ADRIANO DC., KUNHIKRISHNAN A., JAMES T., MCDOWELL R., SENESI N.; 2011. Dissolved organic matter: biogeochemistry, dynamics, and environmental significance in soils. *Advances in Agronomy*, 110, 1-75.
5. BURTON AG., CHAPMAN PM., SMITH EP.; 2002. Weight-of-evidence approaches for assessing ecosystem impairment. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 8, 1657-1673.
6. CHAPMAN PM.; 1990. The sediment quality triad approach to determining pollution induced, degradation. *Sci. Total Environ.* 97, 815-825.
7. CUSKE M., GERSZTYN L., GAŁKA B., PORA E.; 2013a: Wpływ odczynu na mobilność cynku w glebach zanieczyszczonych. *Episteme* 19/2013, t. 3, 271-278.
8. CUSKE M., GERSZTYN L., KARCZEWSKA A.; 2013b: The influence of pH on solubility of copper in soils contaminated by copper industry in Legnica. *Civil and Environmental Engineering Reports No. 11*, 2013, 31-39.
9. CUSKE M., KARCZEWSKA A., GAŁKA B.; 2014a. Ultrasonic cleaning of plant roots in their preparation for analysis on heavy metals. *Zeszyty Naukowe. Uniwersytetu Zielonogórskiego nr 155. Inżynieria Środowiska nr 35*, 25-32.
10. CUSKE M., KARCZEWSKA A., GAŁKA B.; 2016a. Solubility of copper and other metals in strongly polluted soils treated with organic wastes - the effects on metal concentrations and speciation in soil solutions. *Int. J. Hazard.* (złożony do druku).
11. CUSKE M., KARCZEWSKA A., GAŁKA B., DRADRACH A.; 2016b. Some adverse effects of soil amendment with organic materials – the case of soils polluted by copper industry phytostabilized with red fescue. *Int J Phytorem.* 18(8), 846-853.
12. CUSKE M., KARCZEWSKA A., GAŁKA B., GERSZTYN L.; 2014b. Methodological aspects involved in examining the dynamics of heavy metals concentrations in soil solutions extracted from contaminated soils. *Episteme* 22/2014, t. II, 209-216.
13. CUSKE M., KARCZEWSKA A., MATYJA K., GAŁKA B.; 2016c. Ecotoxicity and phytotoxicity of soil solutions extracted from Cu-contaminated soils amended with organic waste materials. *Water Air and Soil Pollution* (złożony do druku)
14. CUSKE M., MATYJA K., KARCZEWSKA A., GAŁKA B.; 2015. The dynamics of seeds germination inhibition of *Sinapis alba* caused by application of soil solutions extracted from soil contaminated with heavy metals. *Episteme* 26(1): 227-236.



15. DYREKTYWA PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY 2010/75/UE z dnia 24 listopada 2010 r. w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) [32010L0075].
16. FRANÇOIS M., DUBOURGUIER HC., LI D., DOUAY F.; 2004. Prediction of heavy metal solubility in agricultural topsoils around two smelters by the physico-chemical parameters of the soils. *Aquatic Sciences*, 66(1), 78-85.
17. GADD GM., GRIFFITHS AJ.; 1977. Microorganisms and heavy metal toxicity. *Microbial Ecology*, 4(4), 303-317.
18. JAKUBUS MB., TATUŚKO N.; 2015. Przegląd wybranych biologicznych metod oceny stanu środowiska naturalnego. *Inż Ekolog* 42, 78-86.
19. JENSEN J., MESMAN M.; 2006. Ecological Risk Assessment of Contaminated Land — Decision Support for Site Specific Investigations. 711701047. RIVM, The Netherlands.
20. KABAŁA C., KARCZEWSKA A., MEDYŃSKA-JURASZEK A.; 2014. Variability and relationships between Pb, Cu, and Zn concentrations in soil solutions and forest floor leachates at heavily polluted sites. *J Plant Nutr Soil Sci* 177, 573-584
21. KABATA-PENDIAS A.; 2010. Trace elements in soils and plants. CRC Press.
22. KARCZEWSKA A., ORLOW K., KABAŁA C., SZOPKA K., GAŁKA B.; 2011. Effects of chelating compounds on mobilization and phytoextraction of copper and lead in contaminated soils. *Commun Soil Sci Plant Anal* 42: 1379-1389.
23. KARCZEWSKA A.; 2014. Historically contaminated sites and their remediation in the light of Act on environmental protection amended in 2014-selected cases from South-Western Poland. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu-Rolnictwo*, 111(607), 51-61.
24. KLIMKOWICZ-PAWLAS A., MALISZEWSKA-KORDYBACH B., SMRECZAK B.; 2013. Metody oceny ryzyka ekologicznego terenów narażonych na oddziaływanie zanieczyszczeń organicznych. *Studia i Raporty IUNG-PIG*, 35(9): 155-179.
25. MA Y., LOMBI E., NOLAN A.L., MCLAUGHLIN M.J.; 2006. Short-term natural attenuation of copper in soils: Effects of time, temperature, and soil characteristics. *Environ Toxic Chem*, 25(3), 652-658
26. MCLAUGHLIN MJ., ZARCINAS BA., STEVENS DP., COOK N.; 2000. Soil testing for heavy metals. *Commun Soil Sci Plant Anal* 31: 1661-1700.
27. NOVOZAMSKY I., LEXMOND TM., HOUBA VJG.; 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Intern J Environ Anal Chem*, 51(1-4), 47-58.

28. NOLAN AL., LOMBI E., MCLAUGHLIN MJ.; 2003. Metal bioaccumulation and toxicity in soils - why bother with speciation?. *Aust J Chem* 56(3): 77-91.
29. PARK JH., LAMB D., PANEERSELVAM P., CHOPPALA G., BOLAN N., CHUNG JW.; 2011. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. *J Hazard Mater* 185(2): 549-574.
30. PN-ISO 11269-1: 1998, Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczenia na florę glebową. Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni.
31. POLSKIE TOWARZYSTWO GLEBOZNAWCZE, 2009. Klasyfikacja uziarnienia gleb i utworów mineralnych – PTG 2008. *Rocz. Glebozn.*, 60, 2: 5-16.
32. RAURET G.; 1998. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. *Talanta*, 46(3), 449-455.
33. ROCHETTE P., CHANTIGNY MH., ANGERS DA., BERTRAND N., CÔTÉ, D.; 2001. Ammonia volatilization and soil nitrogen dynamics following fall application of pig slurry on canola crop residues. *Canadian Journal of Soil Science*, 81(4), 515-523.
34. RUTKOWSKA B., SZUL CW.; 2014. Speciation of Cu and Zn in soil solution in a long-term fertilization experiment. *Soil Sci Ann* 65(1): 25-28.
35. SAHUQUILLO A., RIGOL A., RAURET G.; 2003. Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends Anal Chem*, 22(3), 152-159.
36. SMOLDERS E., OORTS K., VAN SPRANG P., SCHOETERS I., JANSSEN CR., MCGRATH SP., MCLAUGHLIN MJ.; 2009. Toxicity of trace metals in soil as affected by soil type and aging after contamination: using calibrated bioavailability models to set ecological soil standards. *Environ Tox Chem*, 28(8), 1633-1642.
37. THE NETHERLANDS NORMALIZATION INSTITUTE; 2010. Bodem – Landbodem - Proces van locatiespecifieke ecologische risicobeoordeling van bodemverontreiniging. NEN 5737:2010 (The Netherlands).
38. TRACZEWSKA TM.; 2011. Biologiczne metody oceny skażenia środowiska, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
39. US-EPA. U.S. Environmental Protection Agency, 1998. Guidelines for Ecological Risk Assessment. EPA/630/R-95/002F., Washington, DC.
40. WCISŁO E.; 2009 Ocena ryzyka zdrowotnego w procesie remediacji terenów zdegradowanych chemicznie – procedury i znaczenie. IETU Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok.
41. WU LH., LUO YM., CHRISTIE P., WONG, MH., 2003. Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere* 50(6): 819-822.

42. ZIMA G., 2012. Wykorzystanie metod bioindykacji do oceny toksyczności środków chemicznych stosowanych w składach płuczek wiertniczych. *Nafta – Gaz* 2: 115-122.

**ELEMENTS OF ENVIRONMENTAL RISK ASSESSED  
FOR ORGANIC MATTER-AMENDED SOILS CONTAMINATED  
WITH HEAVY METALS IN THE SURROUNDINGS  
OF COPPER SMELTER**

*S u m m a r y*

*The paper presents the results of chemical and ecotoxicological studies carried out with five soils collected from the area contaminated with heavy metals, located in the immediate vicinity of the Copper Smelter-Legnica, as well as the results of analyses focused on the properties of soil solutions. Such research should be considered as basic in environmental risk assessments for contaminated areas. Additionally, organic additives commonly used in remediation were added to soils. The study involved additionally the effects of soils amendment with organic matter, commonly used in soil remediation, on the solubility and ecotoxicity of heavy metals. Some of amendments, in particular alkaline sewage sludge, caused a drastic increase of copper solubility, which was directly associated with the level of environmental risk.*

Key words: soil solution, MacroRhizon, speciation, solubility, extraction, ecotoxicology