

ANNA KARCZEWSKA, CEZARY KABAŁA, BERNARD GAŁKA,
KAROLINA KOCAN, KATARZYNA ORŁÓW

ZMIANY ROZPUSZCZALNOŚCI MIEDZI, OŁOWIU
I CYNKU ORAZ ICH POBIERANIE PRZEZ KUKURYDZĘ
W DOŚWIADCZENIU NAD ZASTOSOWANIEM
INDUKOWANEJ FITOEKSTRAKCJI Z GLEB
ZANIECZYSZCZONYCH EMISJAMI HUT MIEDZI

THE CHANGES IN SOLUBILITY OF COPPER, LEAD,
AND ZINC AS WELL AS THEIR UPTAKE BY MAIZE
IN A POT EXPERIMENT ON INDUCED
PHYTOEXTRACTION TO BE APPLIED TO SOILS
POLLUTED BY COPPER SMELTERS

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

Abstract: A pot experiment was carried out to examine chelate-supported phytoextraction as a method to remove metals from soils polluted by the emissions from copper smelters. As the method may cause water contamination, chelator kind and doses should be thoroughly optimized. Two soils from the vicinities of smelters Legnica and Głogów were tested, and maize was used as a testing plant. Metal concentrations in soils were: Pb – 120 and 149 mg·kg⁻¹, Cu – 620 and 510 mg·kg⁻¹ and Zn – 50 and 46 mg·kg⁻¹. EDTA and EDDS were applied to support phytoextraction. Soils were maintained with two different watering regimes. Plant uptake of metals depended on a dose of chelating agent, and EDDS was more effective than EDTA. Metal concentrations in plants remained far below those required for hyperaccumulation. Analysis of leachates indicated considerable risk of metal leaching. At this stage, we failed with optimizing the process of induced phytoextraction.

Słowa kluczowe: gleba, metale ciężkie, indukowana fitoekstrakcja, EDTA, EDDS.

Keywords: soil, heavy metals, induced phytoextraction, EDTA, EDDS.

WSTĘP

Przedstawiono wyniki doświadczenia wazonowego poświęconego wykorzystaniu fitoekstrakcji do usuwania metali ciężkich z gleb zanieczyszczonych emisjami hut miedzi. W świetle badań zachodnich z metodami fitoekstrakcji można wiązać pewne

nadzieje na skuteczne oczyszczanie gleb z metali ciężkich [Salt i in. 1998; Blaylock, Huang 2000; Cunningham, Ow 1995; Ensley 2000]. Spośród różnych wariantów metody fitoekstrakcji [Chaney i in. 1995; Ensley 2000] jedynie tzw. fitoekstrakcja wspomagana, realizowana z dodatkiem do gleby substancji uruchamiających metale i zwiększających ich fitoprzyswajalność, daje szanse usunięcia metali z gleb w realnie krótkiej perspektywie czasowej [Blaylock 2000; Schmidt 2003]. Jako substancje zwiększające skuteczność fitoekstrakcji stosowano różne środki kompleksujące, np. EDTA [Blaylock, Huang 2000] lub DTPA, a także łatwo biodegradowalne: kwas cytrynowy, wybrane aminokwasy, EDDS i inne [Wu i in. 2003; Kos, Leštan 2003, 2004; Luo i in. 2005; Meers i in. 2005; Nascimento da i in. 2006]. Metoda wspomaganą fitoekstrakcji, zwana także indukowaną lub wymuszoną hiperakumulacją (*induced hyperaccumulation*) stwarzać może jednak poważne zagrożenie dla środowiska przyrodniczego, a zwłaszcza dla wód podziemnych [Ewangelou i in. 2007; Romkens i in. 2002], co wynika z przejściowego wzrostu rozpuszczalności i mobilności metali ciężkich w glebie. W ostatnim czasie w literaturze światowej dominują poglądy, że uboczne skutki zastosowania tej metody uniemożliwiają jej bezpieczne stosowanie [Ewangelou i in. 2007]. Niewątpliwie w każdym przypadku konieczne jest przeprowadzenie szczegółowych badań mających na celu optymalizację rodzaju środka kompleksującego wprowadzanego do gleby, jego dawki i sposobu stosowania.

Celem niniejszej pracy była ocena skuteczności fitoekstrakcji metali ciężkich, a zwłaszcza Cu, Pb i Zn z gleb zanieczyszczonych emisjami hut miedzi, z zastosowaniem środków kompleksujących, a także rozpoznanie zagrożenia wynikającego ze wzrostu zawartości rozpuszczalnych form wymienionych metali w testowanych glebach, o zróżnicowanym składzie granulometrycznym, przy zastosowaniu różnych środków kompleksujących.

MATERIAŁ I METODY

Testowano materiał glebowy pochodzący z powierzchniowych poziomów gleb rejonu hut miedzi Legnica (L) i Głogów (G), w znacznym stopniu zanieczyszczonych metalami, a zwłaszcza Cu. Gleba z Legnicy wykazywała zwięźlejszy skład granulometryczny – gliny średniej pylastej i zawierała miedzi $620 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, a gleba z Głogowa o składzie piasku słabogliniastego pylastego – $510 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Bliższe dane o właściwościach gleb przedstawiono w tabeli 1. Rośliną testową uprawianą w wazonach była kukurydza (*Zea mays*) odmiany Blask. W fazie pełnego wzrostu roślin, w początkowym

TABELA 1. Podstawowe właściwości gleb zastosowanych w doświadczeniu
TABLE 1. Basic properties of soils used in the experiment

Gleba Soil	Grupa granulometr. Texture	% udział ziaren o średn. [mm] Percentage of grains with dia. [mm]		C org pH	pH	Całkowita pojemność sorpcyjna T CEC cmol(+) \cdot kg ⁻¹	Całkowita zawartość Total concentrations [mg \cdot kg ⁻¹]		
		<0,02	<0,002				%	Cu	Pb
G	psp* – sand	15	2	0,73	6,7	6,2	510	140	46
L	gsp* – silty loam	26	6	0,95	6,6	8,8	620	120	50

*Grupy granulometryczne i ich symbole wg PTG – *Soil textural groups and their symbols acc. to Polish Soil Science Society; Gleba z rejonu huty miedzi: G – w Głogowie, L – w Legnicy – Soil from the vicinity of copper smelter: G – in Głogów, L – in Legnica

okresie wiechowania, do gleb wprowadzono substancje chelatujące: EDTA i EDDS, w ilościach: 0,2, 0,5 i 1,0 mmol·kg⁻¹ gleby, podzielonych na 2 części dawkowane w 3-dniowym odstępie czasu. Roztwory EDTA i EDDS dawkowano spryskując powierzchnię gleby w wazonie objętością 200 ml roztworu danego związku o odpowiednim stężeniu. Po wprowadzeniu związków chelatujących zastosowano dwa rodzaje reżimu wodnego: normalny i mokry. Schemat doświadczenia przedstawiono w tabeli 2. W reżimie normalnym przez 2 tygodnie utrzymywano wilgotność gleby na poziomie odpowiadającym połowej pojemności wodnej. W reżimie mokrym po 2 i 5 dniach zastosowano zwiększone dawki wody dobrane tak, aby z każdego wazonu uzyskać około 500 ml przesączu. Objętości wody wprowadzanej do poszczególnych wazonów były zróżnicowane (w zakresie 100–750 cm³ na wazon) i zależały od wzrostu roślin w wazonach oraz od ich indywidualnych cech determinujących dynamikę transpiracji oraz pobierania wody. Po upływie 7 dni od dawkowania drugiej porcji odczynnika chelatującego ścięto nadziemne części roślin i po wysuszeniu oznaczono w nich zawartość Cu, Pb i Zn. Mineralizację materiału roślinnego prowadzono spopielając próbki w temperaturze 450°C, po czym popiół roztwarzano w kwasie azotowym [Ostrowska i in. 1991]. Po zastosowaniu odczynnika chelatującego glebę utrzymywano nadal w stanie wilgotności zbliżonej do połowej pojemności wodnej, wprowadzając co 1–2 tygodni odpowiednie dawki wody. Celem takiego postępowania było zapewnienie korzystnych warunków do potencjalnej biodegradacji zastosowanych substancji chelatujących. Po 14, 28, 50 i 100 dniach do wszystkich wazonów wprowadzano zwiększone dawki wody i uzyskiwano przesącze. Objętość przesączy z poszczególnych wazonów była różna i z powodów technicznych trudna do precyzyjnego określenia. W przesączach oznaczono stężenia Cu, Pb i Zn. Na podstawie tych danych oraz określonych w przybliżeniu objętości przesączy oszacowano ilości wymywanych metali.

TABELA 2. Schemat doświadczenia – dla gleby z Głogowa (G)*
TABLE 2. Scheme of experiment – the case of soil from Głogów (G)*

Wariant doświad. Experimental plot	Odczynnik chelatujący Chelating agent	Dawka odczynnika Chelator rate [mmol·kg ⁻¹]
G/0/0/Z** G/0/0/M**	–	0
G/EDTA/1/Z G/EDTA/1/M	EDTA	1 (0,2) niska – low
G/EDTA/2/Z G/EDTA/2/M		2 (0,5) średnia – medium
G/EDTA/3/Z G/EDTA/3/M		3 (1,0) wysoka – high
G/EDDS/1/Z G/EDDS/1/M	EDDS	1 (0,2) niska – low
G/EDDS/2/Z G/EDDS/2/M		2 (0,5) średnia – medium
G/EDDS/3/Z G/EDDS/3/M		3 (1,0) wysoka – high

*Dla gleby z Legnicy zastosowano identyczny schemat, a w oznaczeniach zastąpiono literę G literą L.

*In the case of soil from Legnica, the same scheme was used, with a letter L instead of G in all descriptions and symbols. **Reżim wodny –

**Watering regime: Z – zwykły – normal, M – mokry – wet

WYNIKI I DYSKUSJA

Wzrost roślin w wazonach oceniono jako satysfakcjonujący, choć słabszy niż w prowadzonych równolegle doświadczeniach z glebą niezanieczyszczoną. Sucha masa nadziemnych części roślin w wazonach z glebą z Legnicy wyniosła średnio 45,8 g z wazonu, a w wazonach z glebą G była znacznie niższa i wynosiła 29,1 g z wazonu



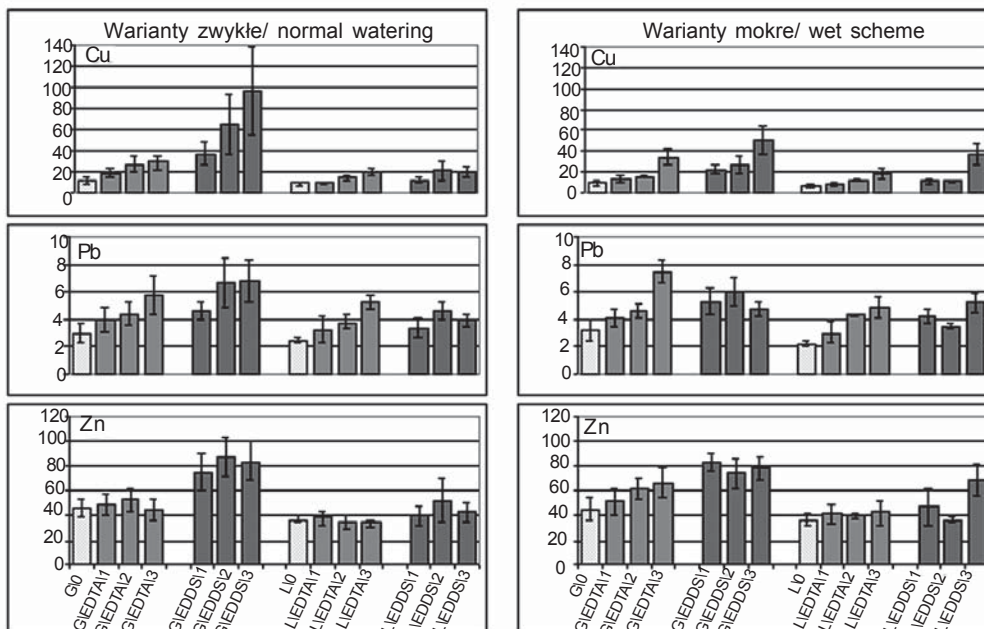
RYSUNEK 1. Porównanie wzrostu kukurydzy w wazonach z glebą z Legnicy (L) – po lewej stronie oraz z Głogowa (G) – po stronie prawej

FIGURE 1. Comparison of maize growth in the pots filled with soil from Legnica (L) – on the left and from Głogów (G) – on the right

(rys. 1). Podczas trwania całego eksperymentu rośliny wykazywały typowe objawy toksyczności Cu, jak chloroza liści wzdłuż nerwów oraz zasychanie wierzchołków liści od zewnątrz do środka blaszki liściowej. Objawy te były silniejsze w przypadku roślin uprawianych na glebie z Głogowa i nasiliły się po zastosowaniu substancji kompleksujących.

Pobranie metali przez rośliny

Zastosowanie obu substancji chelatujących: EDTA i EDDS spowodowało zwiększenie pobierania metali przez kukurydzę, w porównaniu z kukurydzą z wazonów kontrolnych (rys. 1), przy czym wzrost ten był statystycznie istotny w przypadku wyższych dawek obu związków, a mianowicie: 0,5 i 1,0 mmol·kg⁻¹. Najsilniejszy efekt polegający na zwiększeniu pobierania metalu przez rośliny zaobserwowano w przypadku miedzi i zastosowania najwyższej dawki EDDS do gleby z Głogowa, w warunkach zwykłego reżimu wodnego. Średnia zawartość Cu w biomase kukurydzy wzrosła w tym przypadku 7,7-krotnie (od 12,4 mg·kg⁻¹ s.m. w wariancie kontrolnym do 96,1 mg·kg⁻¹ s.m. po zastosowaniu EDDS). Kwas wersenowy EDTA spowodował w analogicznych warunkach 2,4-krotny wzrost pobrania Cu przez nadziemne części kukurydzy. EDDS okazał się zatem odczynnikiem skuteczniej wzmagającym pobieranie Cu z gleb zanieczyszczonych aniżeli



RYSUNEK 2. Zawartość metali: Cu, Pb i Zn w nadziemnych częściach kukurydzy zależnie od dawki EDTA i EDDS w różnych wariantach doświadczenia
 FIGURE 2. Concentration of metals: Cu, Pb, and Zn in maize shoots as dependent on the rates of EDTA and EDDS in various plots of the pot experiment

EDTA. Podobne wyniki uzyskali także Santos i in. [2006]. Należy jednak podkreślić, że zawartości Cu w biomase roślin uzyskane w obu przypadkach są wielokrotnie niższe od wartości oczekiwanych, rzędu $103 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., uważanych za graniczne dla zjawiska tzw. hiperakumulacji [Chaney i in. 1995; Blaylock, Huang 2000]. W przypadku pozostałych badanych metali: Pb i Zn stwierdzono mniejszy wpływ środków chelatujących na pobranie tych metali z gleby z Głogowa (G); w przypadku najwyższych dawek odczynników był to wzrost 1,5–2,3-krotny dla Pb oraz 1,0–1,8-krotny dla Zn, a najwyższe uzyskane zawartości tych metali w biomase roślin wyniosły: Pb – $7,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. oraz Zn – $83,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Skuteczność zastosowania EDTA i EDDS w przypadku gleby z Legnicy (L) była niższa (rys. 2), a najwyższe uzyskane koncentracje Cu, Pb i Zn w suchej masie roślin wyniosły odpowiednio: 38,1; 5,3 i $67,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. W wariantach mokrych w przypadku gleby G, wytworzonej z piasku (psp), obserwowano znacznie słabszy wpływ związków chelatujących, a zwłaszcza EDDS, na pobieranie Cu przez kukurydzę niż w wariantach ze zwykłym reżimem wodnym. Efekt ten niewątpliwie wynika z bardziej intensywnego wmywania skompleksowanych form Cu w reżimie mokrym. Dla związlejszej gleby z Legnicy (gsp) efektu takiego nie stwierdzono, co wiązać należy z większą retencją wodną tej gleby. Warto zaznaczyć, że w przypadku gleby związlejszej najwyższą zawartość Cu w biomase roślin stwierdzono w wariantcie mokrym, przy najwyższej dawce EDDS.

Na podstawie uzyskanych wyników obliczono bezwzględne ilości metali wynoszonych z gleby wraz z biomasa roślin. Wartości te, w przeliczeniu na 1 kg gleby, przedstawiono w tabeli 3. Ubytek Cu w wyniku pobierania tego metalu przez

TABELA 3. Ubytek metali z gleby w wyniku pobierania przez kukurydzę oraz wycierania w wariantach doświadczenia z najniższą i najwyższą dawką substancji kompleksujących

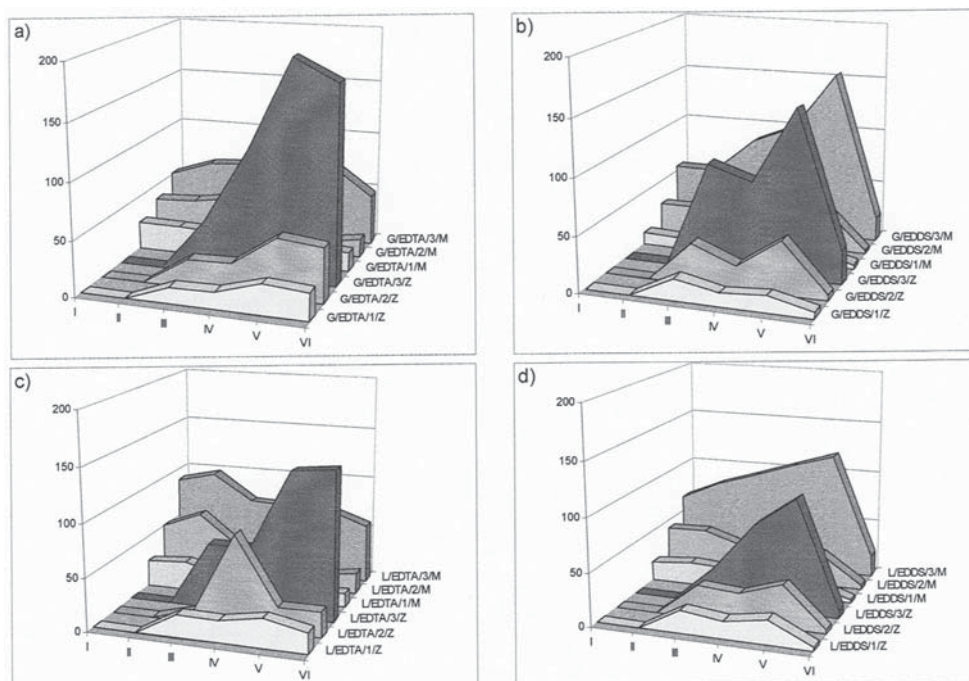
TABLE 3. Decrease in metal concentrations in soils caused by maize uptake and leaching, in the plots with the lowest and highest rate of chelating agents

Wariant doświadczenia Experimental plot	Ubytek z gleby w wyniku pobierania przez kukurydzę Decrease in soil concentration caused by maize uptake [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]			Ubytek z gleby w wyniku wycierania Decrease in soil concentration caused by leaching [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]		
	Cu	Pb	Zn	Cu	Pb	Zn
G/EDTA/1/Z	0,12	0,02	0,30	2,6	0,0	0,06
G/EDTA/1/M	0,09	0,02	0,33	6,6	0,1	0,16
G/EDTA/3/Z	0,18	0,04	0,28	14,2	0,1	0,11
G/EDTA/3/M	0,22	0,05	0,42	18,5	0,9	0,50
G/EDDS/1/Z	0,13	0,02	0,26	1,9	0,0	0,04
G/EDDS/1/M	0,06	0,01	0,22	4,0	0,1	0,13
G/EDDS/3/Z	0,51	0,04	0,44	14,8	0,1	0,09
G/EDDS/3/M	0,27	0,02	0,41	31,2	0,1	0,24
L/EDTA/1/Z	0,10	0,03	0,37	2,9	0,1	0,05
L/EDTA/1/M	0,07	0,02	0,33	5,3	0,2	0,07
L/EDTA/3/Z	0,20	0,05	0,32	12,1	0,2	0,15
L/EDTA/3/M	0,18	0,05	0,39	25,6	1,5	0,79
L/EDDS/1/Z	0,13	0,03	0,41	2,4	0,0	0,01
L/EDDS/1/M	0,08	0,04	0,32	5,4	0,2	0,05
L/EDDS/3/Z	0,19	0,04	0,38	7,4	0,1	0,03
L/EDDS/3/M	0,34	0,05	0,61	27,7	0,2	0,14

kukurydzę, w wariantach z najwyższą dawką EDDS, wynosił $0,51 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w przypadku gleby wytworzonej z piasku (G) oraz $0,34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ w przypadku gleby wytworzonej z gliny (L), co stanowi odpowiednio: 0,10% oraz 0,05% początkowej całkowitej zawartości Cu w tych glebach. Ubytek tego rzędu pozostaje bez praktycznego znaczenia dla oczyszczania gleby, co oznacza, że proces fitoekstrakcji Cu, nawet w warunkach wspomagania związkami kompleksującymi, jest mało skuteczny. Podobne oceny sformułowano już na podstawie wstępnie przeprowadzonych badań oraz rozważań teoretycznych [Karczewska 2003; Karczewska, Pańczuk 2004].

Wymywanie metali z gleby

Analizy przesączów wskazują na duże zagrożenie wymywaniem metali z gleb, do których zastosowano substancje chelatujące. Stężenia Cu w przesączach były – ogólnie biorąc – wysokie i bardzo wysokie, i w istotny sposób zależały od rodzaju oraz dawki odczynnika kompleksującego (rys. 3). W przypadku gleby wytworzonej z piasku (G) maksymalne koncentracje Cu w przesączach, uzyskane w wariantcie zwykłym, w V serii przemywania (po czasie 50 dni), przekraczały $150 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ – zarówno w wariantach z najwyższą dawką EDTA, jak i EDDS (rys. 3a i 3b). Uwagę zwraca natomiast fakt, że w ostatniej serii przemywania (VI), po czasie 100 dni – koncentracje Cu w wariantach z EDTA utrzymywały

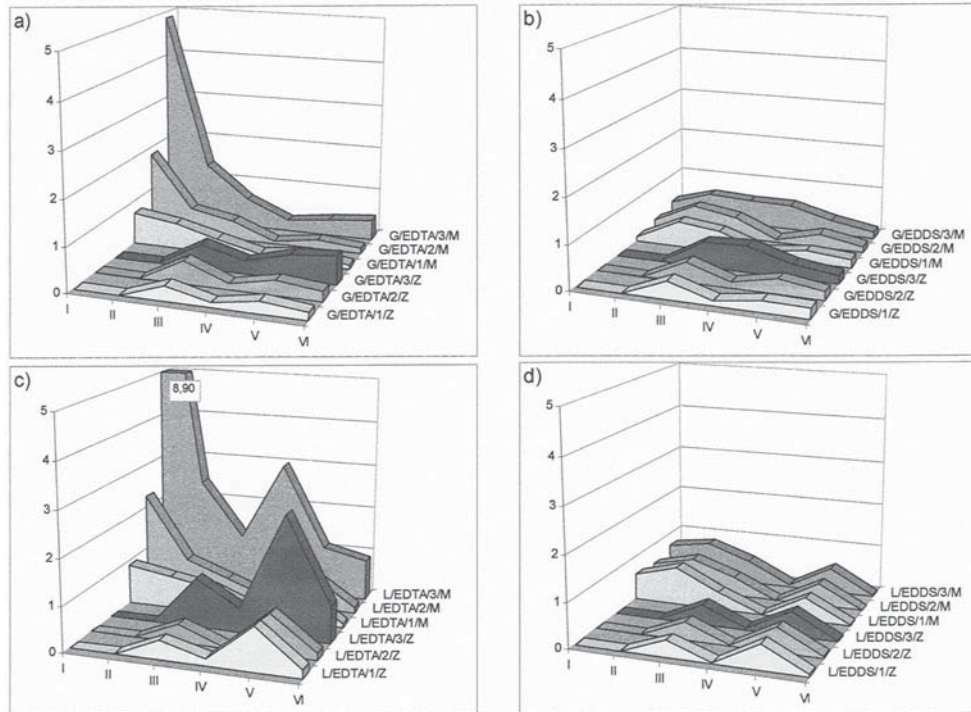


RYSUNEK 3. Stężenie Cu [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] w przesączach pobieranych w seriach I–VI w różnych wariantach doświadczenia: a) gleba G, związek chelatujący EDTA; b) gleba G, związek chelatujący EDDS; c) gleba L, EDTA; d) gleba L, EDDS

FIGURE 3. Concentration of Cu [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] in soil leachates collected in the series I–VI, in various plots of the pot experiment: a) soil G, chelating agent EDTA; b) soil G, chelating agent EDDS; c) soil L, EDTA; d) soil L, EDDS

się nadal bardzo wysokie, natomiast w wariantach z EDDS radykalnie zmniejszyły się. Jest to prawdopodobnie efekt, który należy przypisać biodegradacji EDDS, jednak taką tezę należy potwierdzić w dalszych, bardziej szczegółowych badaniach. W wariantach mokrych już od pierwszej serii pobierania przesączy (po 2 dniach od aplikacji odczynników), notowano wysokie stężenia Cu – wzrastające wraz ze wzrostem dawki odczynnika chelatującego, i przekraczające $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ w przypadku zastosowania najwyższych dawek EDTA i EDDS. W kolejnych seriach przemywania (II–VI) wysokie stężenia Cu w przesączach utrzymywały się i jedynie w serii VI (po czasie 100 dni) stwierdzono spadek koncentracji Cu w przesączach z wazonów, w których stosowano EDDS, podobnie jak to miało miejsce w wariantcie zwykłego reżimu wodnego (rys. 3). Podobne zależności określające dynamikę zmian stężeń Cu w przesączach glebowych obserwowano również w przypadku gleby związanej (L), co zilustrowano na rysunkach 3c i 3d.

Koncentracje Pb i Zn w przesączach glebowych pozostawały znacznie niższe niż koncentracje Cu. Wynika to niewątpliwie nie tylko z niższych całkowitych zawartości tych metali w glebie, ale przede wszystkim ich pierwotnych form chemicznych i podatności na chelatowanie oraz mobilności form skompleksowanych z EDTA i EDDS. Stężenia Pb w przesączach jedynie w wariantach z EDTA, zwłaszcza w mokrym reżimie wodnym, przekroczyły wartość $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (rys. 4). Najwyższe koncentracje Pb stwierdzono w przesączach z I serii przemywania: $4,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ – w przypadku gleby

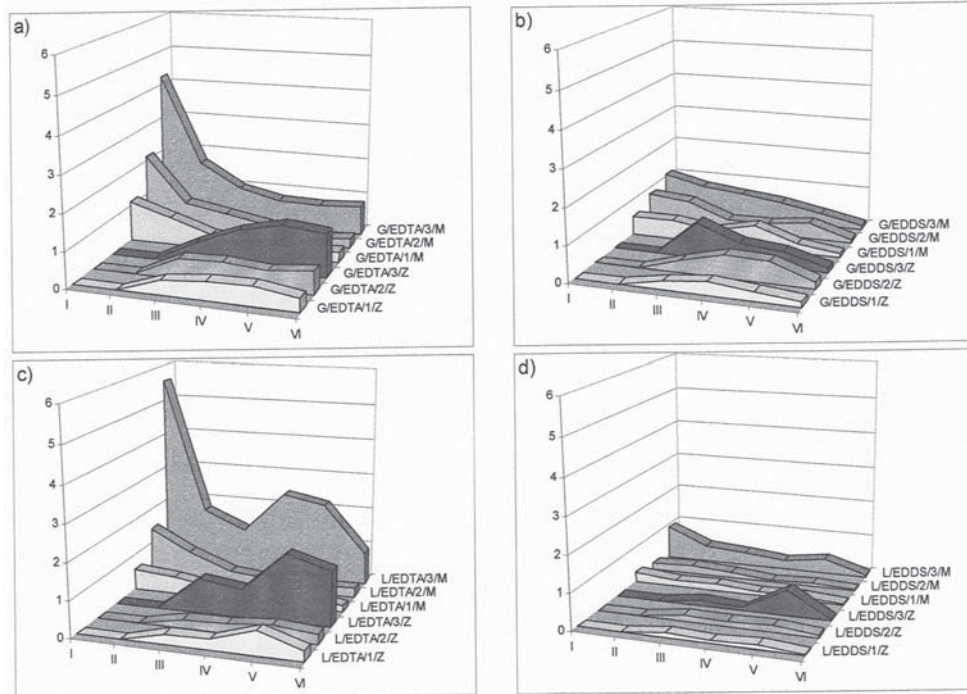


RYSUNEK 4. Stężenie Pb [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] w przesączach pobieranych w seriach I–VI w różnych wariantach doświadczenia: a) gleba G, związek chelatujący EDTA; b) gleba G, związek chelatujący EDDS; c) gleba L, EDTA; d) gleba L, EDDS

FIGURE 4. Concentration of Pb [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$] in soil leachates collected in the series I–VI, in various plots of the pot experiment: a) soil G, chelating agent EDTA; b) soil G, chelating agent EDDS; c) soil L, EDTA; d) soil L, EDDS

G oraz $8,9 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ – dla gleby L. Podobnego rzędu zawartości w przesączach notowano także dla Zn: tu również najwyższe koncentracje w przesączach zaobserwowano w wariantach mokrych z najwyższą dawką EDTA: $4,2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ dla gleby G oraz $5,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ dla gleby L (rys. 5). W pozostałych przypadkach stężenia Zn w przesączach nie przekraczały $2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Na podstawie uzyskanych danych dotyczących stężeń metali w przesączach (z serii I–VI w wariantach mokrych oraz III–VI w wariantach zwykłych) obliczono przybliżone łączne ilości wymytych metali. Jak już wcześniej zaznaczono, z powodów technicznych nie było możliwe precyzyjne oznaczenie objętości przesączy, dlatego do obliczeń przyjęto objętości oszacowane, wyznaczone na podstawie przykładowych pomiarów. Założono, że średnia objętość pozyskiwanych przesączy wyniosła: 120 cm^3 w wariantach normalnych oraz 300 cm^3 w wariantach mokrych. Łączne ilości wymytej miedzi, zależnie od wariantu doświadczenia, zilustrowano na rysunku 6, natomiast obliczony ubytek wszystkich 3 metali wskutek wymywania, w wariantach z najniższą i najwyższą dawką substancji chelatujących, przedstawiono w tabeli 3. Ubytek Cu z gleby w wyniku przemywania gleby wodą był znacznie większy w przypadku wariantów mokrych niż w wariantach ze zwykłym reżimem wodnym. Dla najwyższych

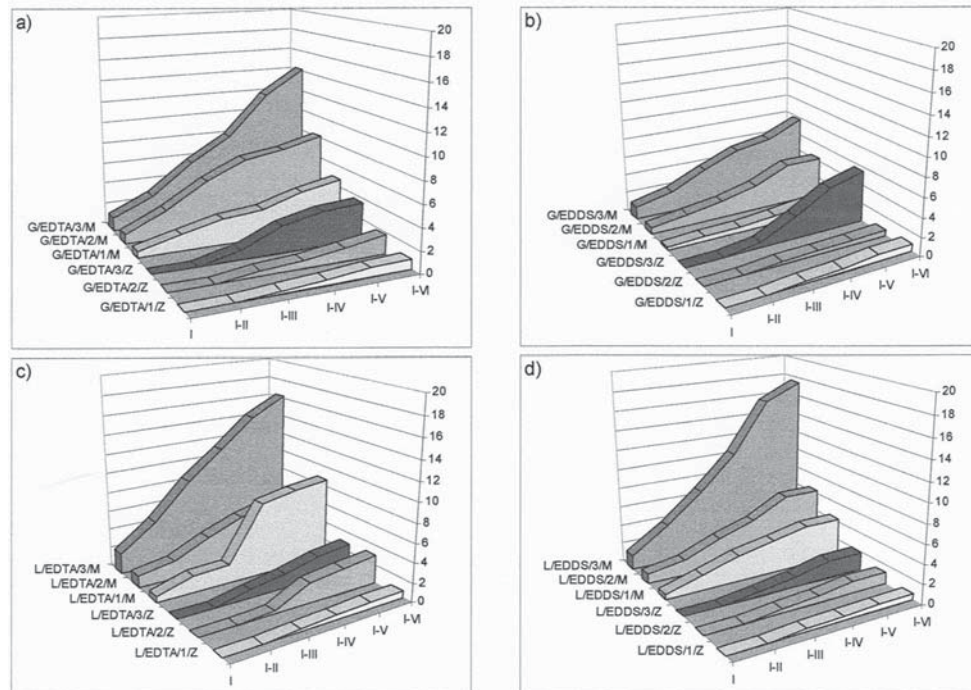


RYSUNEK 5. Stężenie Zn [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] w przesączach pobieranych w seriach I–VI w różnych wariantach doświadczenia: a) gleba G, związek chelatujący EDTA; b) gleba G, związek chelatujący EDDS; c) gleba L, EDTA; d) gleba L, EDDS

FIGURE 5. Concentration of Zn [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$] in soil leachates collected in the series I–VI, in various plots of the pot experiment: a) soil G, chelating agent EDTA; b) soil G, chelating agent EDDS; c) soil L, EDTA; d) soil L, EDDS

zastosowanych dawek związków chelatujących oszacowany ubytek Cu z gleby piaszczystej (G) wskutek wymycia wynosił $18,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla EDTA oraz $31,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla EDDS. W przypadku gleby gliniastej (L) analogiczne wartości wyniosły odpowiednio: $25,6$ i $27,7 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Porównanie tych wartości z ubytkiem Cu z gleby wskutek pobrania przez kukurydzę jednoznacznie wskazuje, że główny mechanizm oczyszczania gleby w badanym układzie sprowadzał się do wymywania Cu, a nie fitoekstrakcji. W wariantach o zwykłym reżimie wodnym wymywane były mniejsze ilości Cu, wynoszące (odpowiednio dla maksymalnych dawek EDTA i EDDS): $14,2$ i $14,8$ z gleby G oraz $12,1$ i $7,4 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ z gleby L. Wartości te także przekraczają kilkudziesięciokrotnie ilości Cu pobrane z gleby przez kukurydzę (tab. 3).

Ubytek Pb i Zn z gleby wskutek wymywania pozostawał znacznie niższy niż to stwierdzono dla Cu, co przedstawiono w tabeli 3. Jedyne w przypadku najwyższej dawki EDTA w wariantach mokrych łączna ilość wymytego Pb przekroczyła $0,2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ i wyniosła: $0,9 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla gleby G oraz $1,5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ dla gleby L. Proces wymywania Zn pozostawał praktycznie bez większego znaczenia, a łączna ilość wymytego Zn nie przekroczyła w żadnym przypadku $1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$.



RYSUNEK 6. Oszacowana łączna ilość Cu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$], wymyta z gleb w seriach od I do VI w różnych wariantach doświadczenia: a) gleba G, związek chelatujący EDTA; b) gleba G, związek chelatujący EDDS; c) gleba L, EDTA; d) gleba L, EDDS. Założenia do obliczeń omówiono w tekście
 FIGURE 6. Estimated total amounts of Cu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$], leached from soils in the series I–VI, in various plots of the pot experiment: a) soil G, chelating agent EDTA; b) soil G, chelating agent EDDS; c) soil L, EDTA; d) soil L, EDDS. Basic data for estimation – described in the text

WNIOSKI

1. Na obecnym etapie doświadczenia nie udało się zoptymalizować procesu indukowanej fitoekstrakcji tak, aby uzyskać wysokie koncentracje metali w biomase roślin przy jednoczesnym zminimalizowaniu ryzyka wmywania metali.
2. Zastosowanie zarówno EDTA, jak i EDDS wpływa na pobranie tych metali z gleby przez kukurydzę, jednak zawartości Cu w biomase i wartość pobrania tego pierwiastka w warunkach zastosowanych w doświadczeniu są daleko niższe od wymaganych dla skutecznej fitoekstrakcji.
3. W przypadku zastosowanych dawek wybranych związków chelatujących mechanizm wmywania metali w znacznie większym stopniu przyczynia się do ich ubytku z gleby niż mechanizm fitoekstrakcji zarówno w przypadku intensywnego przemywania gleby, jak też w normalnych warunkach wodnych.
4. Badania nad indukowaną fitoekstrakcją należałoby kontynuować stosując podzielone dawki związków chelatujących, tak by uniknąć intensywnego wmywania Cu. Z testowanych substancji EDDS wydaje się być bardziej obiecującą ze względu na wyższą skuteczność wspomaganie fitoekstrakcji Cu oraz ograniczony czas mobilizującego działania w stosunku do metali w glebie.

LITERATURA

- BLAYLOCK M.J., HUANG J.W. 2000: Phytoextraction of metals. W: Raskin I, Ensley B.D. (red.) Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment. John Wiley & Sons, New York: 53–70.
- CHANEY R.L., BROWN S.L., LI Y.M., ANGLE J.S., HOMER F.A., GREEN C.E. 1995: Potential use of metal hyperaccumulators. *Mining Environmental Management* **3**, (3): 9–11.
- CUNNINGHAM S.D., OW D.W. 1996: Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiology* **110**: 715–719.
- ENSLEY B.D. 2000: Rationale for use of phytoremediation. W: Raskin I, Ensley B.D. (red.) Phytoremediation of toxic metals: Using plants to clean up the environment. John Wiley & Sons, New York: 3–12.
- EVANGELOU M.W.H., EBEL M., SCHAEFFER A. 2007: Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. Review. *Chemosphere* **68**: 989–1003.
- HUANG J.W., CHEN J., CUNNINGHAM S.D. 1997: Phytoextraction of lead contaminated soils: Role of synthetic chelates in lead phytoextraction. *Environ Sci Technol.* **31**: 800–805.
- KARCZEWSKA A. 2003: Perspektywy zastosowania fitoremediacji w rekultywacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. *Ochrona Środ. i Zas. Nat.* **25/26**: 27–54.
- KARCZEWSKA A., PAŃCZUK D. 2004: Wstępna ocena możliwości zastosowania fitoekstrakcji do rekultywacji gleb stref ochronnych hut miedzi. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* **502**: 839–846.
- KOS B., LEŠTAN D. 2003: Influence of a biodegradable ([S,S]-EDDS) and nondegradable (EDTA) chelate and hydrogel modified soil water sorption capacity on Pb phytoextraction and leaching. *Plant Soil* **253**: 403–411.
- KOS B., LEŠTAN D. 2004: Chelator induced phytoextraction and *in situ* soil washing of Cu. *Environ. Poll.* **32**: 333–339.
- LUO C., SHEN Z., LI X. 2005: Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere* **59**: 1–11.
- MEERS E., RUTTENS A., HOPGOOD M.J., SAMSON D., TACK F.M.G. 2005: Comparison of EDTA and EDDS as potential soil amendments for enhanced phytoextraction of heavy metals. *Chemosphere* **58**: 1011–1022.
- NASCIMENTO da C.W.A., AMARASIRIWARDENA D., XING B. 2006: Comparison of natural organic acids and synthetic chelates at enhancing phytoextraction of metals from a multi-metal contaminated soil. *Environ. Poll.* **140**: 114–123.
- OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI A., SZCZUBIAŁKA Z. 1991: Metody analizy i oceny gleby i roślin. Wydawn. IOŚ, Warszawa: 325 ss.
- REICHMAN S. M. 2002: The responses of plants to metal toxicity: a review focusing on copper, manganese and zinc. Australian Minerals & Energy Environment Foundation, Melbourne.
- ROMKENS P., BOUWMAN L., JAPENGA J., DRAAISMA C. 2002: Potential and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils. *Environ Poll.* **116** (1): 109–121.
- SALT D.E., SMITH R.D., RASKIN I. 1998: Phytoremediation. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* **49**: 643–668.
- SANTOS F.S., HERNANDEZ-ALLICA J., BECERRIL J.M., AMARAL-SOBRINHO A., MAZUR N., GARBISU G. 2006: Chelate-induced phytoextraction of metal polluted soils with *Brachiaria decumbens*. *Chemosphere* **65**: 43–50.
- SCHMIDT U. 2003: Enhancing phytoextraction: The effect of chemical soil manipulation on mobility, plant accumulation, and leaching of heavy metals. *J. Environ. Qual.* **32**: 1939–1954.
- WU L.H., LUO Y.M., CHRISTIE P., WONG M.H. 2003: Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil. *Chemosphere* **50**: 819–822.

Dr hab. Anna Karczewska
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
50-357 Wrocław, ul. Grunwaldzka 53
e-mail:anna.karczewska@up.wroc.pl