

**Anna Karczewska\*, Bernard Gałka\*, Katarzyna Szopka\*,  
Cezary Kabała\*, Karolina Lewińska\***

**WPŁYW ZRÓŻNICOWANEGO DAWKOWANIA  
BIODEGRADOWALNEGO EDDS NA POBRANIE MIEDZI I INNYCH  
PIERWIASTKÓW METALICZNYCH PRZEZ KUKURYDZĘ Z GLEB  
ZANIECZYSZCZONYCH**

**THE EFFECTS CAUSED BY VARIOUS DOSAGES OF  
BIODEGRADABLE EDDS OF THE UPTAKE OF COPPER AND OTHER  
METALLIC ELEMENTS BY MAIZE FROM POLLUTED SOILS**

**Słowa kluczowe:** gleby zanieczyszczone, miedź, fitoekstrakcja, EDDS.

**Key words:** polluted soils, copper, phytoextraction, EDDS.

*Several chelating agents were tested in a pot experiment aimed to examine the suitability of induced phytoextraction for reclamation of soils polluted by copper smelting processes. This paper focuses on biodegradable compound EDDS (diethylene-diamine-disuccinic acid), that is believed to have strong chelating properties, particularly with respect to Cu. The experiment was carried out with 3 various soils. Laboratory tests confirmed successful Cu mobilization from soils by EDDS applied at the rates 0.5–5 mmol/kg. EDDS rates tested in the pot experiment were in the range 0.2–1.0 mmol/kg soil. Chelating agent was applied to soils in various ways, either introduced as one-part application or divided into 2–4 parts applied within 28 days. It was found that EDDS caused substantial increase of Cu solubility and uptake by maize. At the same time, the increase of Pb, Zn, Fe and Mn uptake was inconsiderable. Splitting EDDS rate into the parts, applied weekly, did not cause an expected increase in total uptake of Cu by maize, but on the opposite – resulted in poorer efficiency of Cu phytoextraction in most of the experimental plots.*

---

\* *Prof. dr hab. Anna Karczewska, dr inż. Bernard Gałka, dr inż. Katarzyna Szopka, dr hab. Cezary Kabała prof. UP, mgr inż. Karolina Lewińska – Instytut Nauk o Glebie i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul. Grunwaldzka 53, 50-363 Wrocław; tel.: 71 320 56 39; e-mail: anna.karczewska@up.wroc.pl*

## 1. WPROWADZENIE

Problematyka fitoremediacji gleb zanieczyszczonych cieszy się w ostatnich kilkunastu latach dużym zainteresowaniem badaczy. Szczególnie wiele uwagi poświęca się metodom fitoekstrakcji zanieczyszczeń, np. metali ciężkich z gleb. Wobec niewielkiej wydajności procesu pobierania tych pierwiastków z gleby przez rośliny uprawne, a także ograniczonych możliwości wykorzystania tzw. hiperakumulatorów, duże nadzieje do niedawna wiązano z metodą tzw. indukowanej hiperakumulacji, polegającej na stymulacji pobrania metali przez rośliny wskutek zastosowania substancji kompleksujących, powodujących mobilizację metali do roztworu glebowego. W doświadczeniach nad indukowaną hiperakumulacją stosowane są różne chelatory, zarówno naturalne (np. kwas cytrynowy lub winowy), jak i syntetyczne, np. EDTA, DTPA. Rośliny intensywnie pobierają uruchomione i schelatowane metale, wskutek czego ich koncentracje w biomase mogą przekraczać nawet 1%. Jednak nieodłącznym efektem ubocznym zwiększenia rozpuszczalności toksycznych pierwiastków jest zagrożenie wymywaniem do wód [Evangelou i in. 2007]. Wzrost jednorazowej dawki substancji chelatujących powoduje zwiększone wymywanie metali [Karczewska i in. 2008b]. Aby zmniejszyć to zagrożenie liczni autorzy proponowali stosowanie związków chelatujących łatwo podatnych na biodegradację, np. EDDS [Grčman i in. 2003, Luo i in. 2005, Tandy i in. 2006, Meers i in. 2008]. Zaproponowano także podział dawki substancji kompleksującej na części stosowane w kilkudniowych odstępach czasowych [Shen i in. 2002, Wenzel i in. 2003].

EDDS jest naturalnym kwasem amino-polikarboksylovym, wytwarzanym m.in. przez mikroorganizmy bytujące w glebie. Jest to odczynnik biodegradowalny, o podobnych do EDTA właściwościach kompleksujących, jednak o niskiej ekotoksyczności. Może wykazywać skuteczne działanie kompleksujące wobec miedzi, silniejsze nawet od EDTA [Meers i in. 2005]. W okresie ostatnich 10 lat podjęto badania nad wykorzystaniem EDDS do wspomaganego fitoekstrakcji metali ciężkich z gleb zanieczyszczonych. Jako pierwsi badania takie zaproponowali Grčman i inni [2003].

W badaniach, których wyniki są przedmiotem analizy w niniejszym opracowaniu badano możliwość wykorzystania procesu fitoekstrakcji do usuwania nadmiaru miedzi (Cu) i innych metali z gleb zanieczyszczonych emisjami hut miedzi, w warunkach wspomaganego roztworem EDDS stosowanym w dawce dzielonej w różny sposób.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Doświadczenie prowadzono na trzech różnych glebach zanieczyszczonych miedzią (Cu) i innymi metalami: G-1 (z rejonu Huty Miedzi Głogów) oraz L-1 i L-2 (z rejonu HM Legnica). Podstawowe właściwości tych gleb przedstawiono w tabeli 1.

Po aplikacji związków kompleksujących gleby utrzymywano w różnych warunkach wodnych, symulujących okresy: zwykły – bez intensywnych opadów w czasie 2 tygodni – i mokry, z intensywnymi opadami (szczegóły – w pracy Karczewskiej i in., 2008 b).

**Tabela 1.** Podstawowe właściwości testowanych gleb

**Table 1.** Basic properties of soil used in the experiment

Gleba	Udział % frakcji o średnicach, mm,			C org. %	pH	T cmol(+)/kg	Całkowita zawartość mg/kg		
	2–0,05	0,05–0,002	<0,002				Cu	Pb	Zn
G-1	75	23	2	0,73	6,7	6,2	510	140	46
L-1	42	52	6	0,95	6,6	7,8	620	120	50
L-2	57	34	9	1,35	6,8	13,2	395	212	115

**Objaśnienia:** C org. – węgiel organiczny, T – całkowita pojemność sorpcyjna.

W doświadczeniu laboratoryjnym porównano efekty ekstrakcji Cu i innych metali z gleb za pomocą EDTA i EDDS. Oba odczynniki wprowadzono do gleb w 4 różnych dawkach: 0,5; 1,0; 2,5 oraz 5,0 mmol/kg i wytrząsano z wodnym roztworem odczynnika kompleksującego zastosowanego w stosunku m:v = 1:2,5. Po przesączeniu ekstraktów oznaczano w nich zawartość Cu oraz Pb i Zn. Na tej podstawie porównano zdolność ekstrakcji metali z gleb z zastosowaniem EDDS oraz klasycznego środka, jakim jest EDTA.

W doświadczeniu wazonowym badano pobranie metali przez rośliny w warunkach fitoekstrakcji wspomaganą przez dodanie do gleby EDDS. Rośliną testową była kukurydza odmiany Blask. Do wspomaganie fitoekstrakcji zastosowano zróżnicowane dawki EDDS w zakresie: 0,2–1,0 mmol/kg gleby. Wyższe dawki wykluczono z systematycznego doświadczenia po wykonaniu testów wstępnych, w których efektem ubocznym było intensywne wymywanie metali z gleby. Po aplikacji związków kompleksujących gleby utrzymywano w różnych warunkach wodnych, symulujących okresy: zwykły, bez intensywnych opadów w czasie 2 tygodni, i mokry, z intensywnymi opadami, szczegóły [Karczewska i in. 2008].

Zróżnicowano sposób aplikacji najwyższej dawki EDDS, którą wprowadzano do gleby:

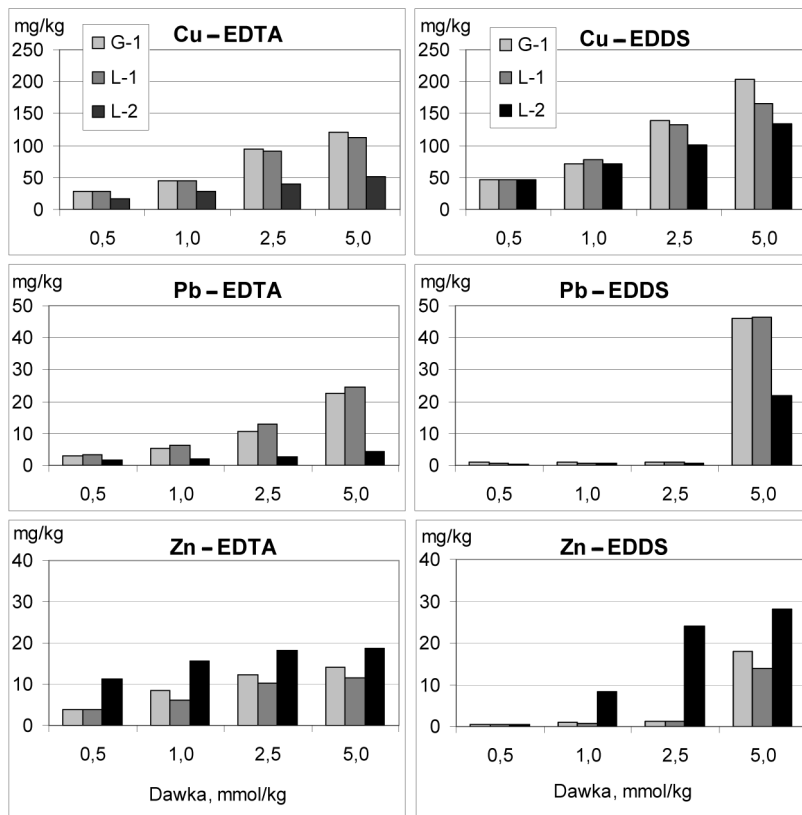
- w krótkim odstępie czasu – do 3 dni (dawka traktowana jako jednorazowa),
- w dawkach podzielonych na 2 części, aplikowane co 7 dni,
- w dawkach podzielonych na 4 części, również aplikowanych co 7 dni.

Po upływie 5 tygodni od wprowadzenia pierwszej części dawki EDDS rośliny ścięto i określono zawartość Cu i innych metali w biomacie. Oznaczenia zawartości metali w próbkach roślinnych wykonano metodą AAS po mineralizacji mikrofalowej w wodzie królewskiej.

### 3. WYNIKI

Laboratoryjne testy ekstrakcji wykazały, że EDDS, zwłaszcza zastosowany w najwyższej dawce, skutecznie zwiększa rozpuszczalność Cu w glebie. Wyniki ekstrakcji Cu z gleb

przy użyciu EDDS były wyższe nawet niż uzyskane przy użyciu EDTA, co ilustruje rys. 1. Zastosowanie dawki 5,0 mmol/kg EDDS spowodowało uwolnienie z gleb 130–204 mg/kg Cu, co stanowiło 26–40% całkowitej zawartości Cu w glebach. Najwyższa dawka EDDS spowodowała także zauważalny wzrost rozpuszczalności Pb i Zn.

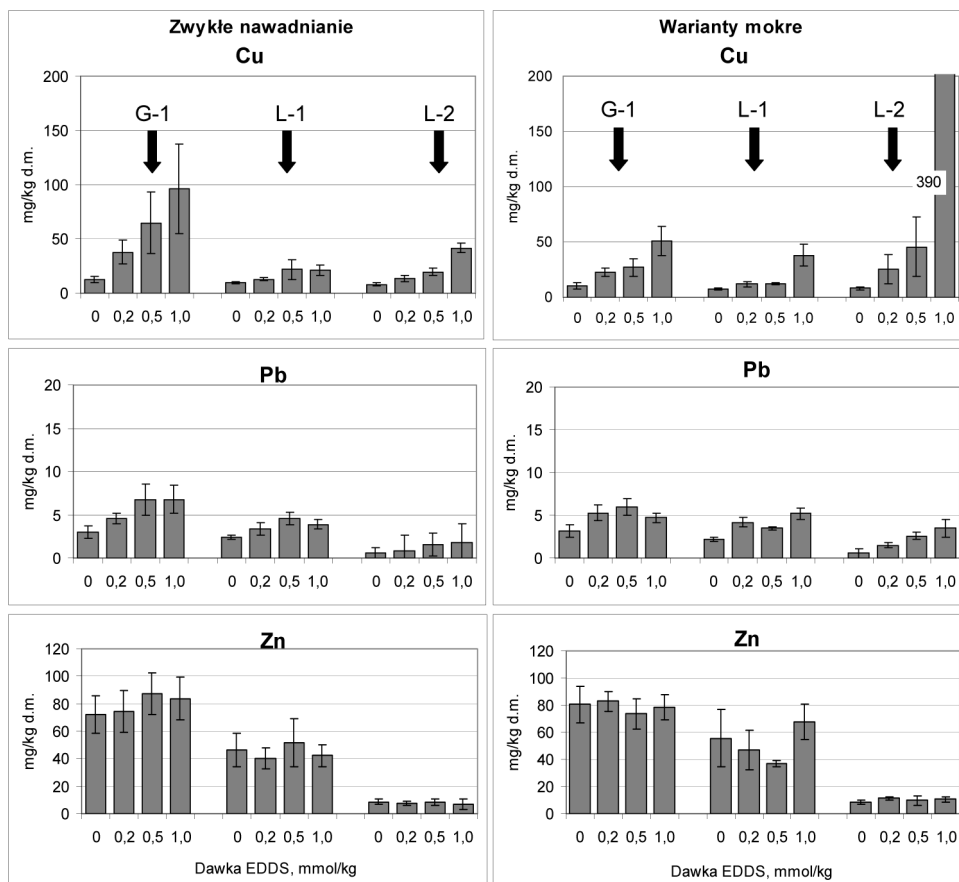


**Rys. 1.** Porównanie wyników ekstrakcji Cu, Pb i Zn z gleb za pomocą roztworów EDTA oraz EDDS

**Fig. 1.** The amounts of Cu, Pb and Zn extracted from soils with the solutions of EDTA and EDDS

Zastosowanie najwyższej z testowanych dawek EDDS w doświadczeniach wazonowych okazało się bezcelowe, ponieważ już wstępne testy wskazywały, że uruchomione metale w znacznej ilości podlegają intensywnemu wymywaniu z gleby wskutek jej przemywania wodą. Zastosowanie EDDS w dawkach 0,2–1,0 mmol/kg gleby spowodowało znaczący – w odniesieniu do wariantów kontrolnych – wzrost pobrania Cu przez kukurydzę. Odczynnik ten działał w dużej mierze selektywnie w stosunku do miedzi. Wzrost skuteczności fitoekstrakcji Cu po zastosowaniu EDDS, choć znaczący i statystycznie potwierdzony, pozostawał jednak daleki od oczekiwanego, ponieważ maksymalne stężenia Cu w biomase roślin (uży-

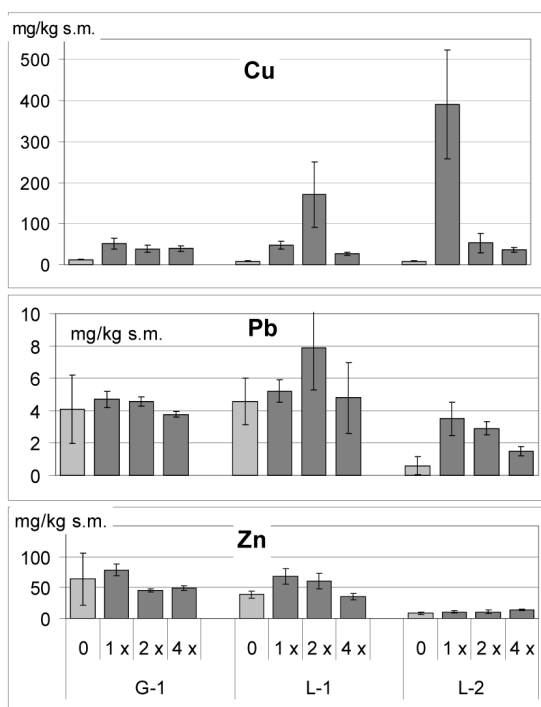
skiwane po zastosowaniu EDDS w dawce 1 mmol/kg) pozostawały w zakresie: od 38,1 mg/kg s.m. w glebie L-1 do 390 mg/kg s.m. w glebie L-2 (rys. 2) i były daleko niższe od wymaganych do skutecznej fitoekstrakcji. Takie pobranie Cu przez rośliny nie mogłoby zapewnić oczyszczenia gleby w realnej perspektywie czasowej. Warto nadmienić, że zwłaszcza dla gleb zwięźlejszych (L-1 i L-2), w warunkach niższej wilgotności gleby, efekty fitoekstrakcji również pozostawały mniejsze (rys. 2). Z punktu widzenia konieczności zapewnienia maksymalnego pobrania Cu przez rośliny wskazane byłoby utrzymywanie gleby w stanie dużego uwilgotnienia, ale to z kolei zwiększałoby ryzyko wymywania uruchomionych metali z gleb.



**Rys. 2.** Wyniki fitoekstrakcji Cu, Pb i Zn z gleb wspomaganą EDDS zastosowanym jednorazowo w dawce 0,2; 0,5 i 1,0 mmol/kg. Na rysunku przedstawiono zawartość metali w suchej masie kukurydzy

**Fig. 2.** The results of Cu, Pb, and Zn phytoextraction from soils, induced by one-time EDDS application at the rates 0.2; 0.5 and 1.0 mmol/kg. The data illustrate metal concentrations in dry mass of maize

We wszystkich wariantach doświadczenia efektem ubocznym było wymywanie z gleb Cu w znacznych ilościach, przekraczających wielokrotnie ilości pobrane przez rośliny, co opisano w innych pracach [Karczewska 2008 a, b]. W świetle literatury, a także wyników uzyskiwanych przy mniejszych dawkach EDDS, można było spodziewać się znaczącego ograniczenia ilości wymywanej Cu w sytuacji, w której całkowita dawka środka chelatującego zostanie podzielona na części aplikowane w odstępach czasowych. Zawartość Cu, Pb i Zn w suchej masie nadziemnych części kukurydzy w wariantach doświadczenia, w których podzielono dawkę EDDS na 2 lub 4 części, stosowane w 7-dniowych odstępach czasu, przedstawiono na rysunku 3. Zabieg powyższy nie tylko nie spowodował wzrostu całkowitego pobrania Cu przez kukurydzę, a wręcz przeciwnie – wpłynął istotnie negatywnie na skuteczność fitoekstrakcji w większości wariantów doświadczenia. Podobne wyniki uzyskali



**Rys. 3.** Wyniki fitoekstrakcji Cu, Pb i Zn z gleb wspomaganą dawką 1,0 mmol/kg EDDS wprowadzoną do gleby jednorazowo (1x), w dwóch częściach (2x) oraz w czterech częściach, co 7 dni (4x), w warunkach „mokrego” schematu nawadniania. Przedstawiono zawartość metali w suchej masie nadziemnych części kukurydzy

**Fig. 3.** The results of Cu, Pb and Zn phytoextraction from soils, as supported by 1,0 mmol/kg EDDS introduced into soils by a single step (1x), or split into two parts (2x) or four parts (4x), applied with interval of 7 days, under the conditions of “wet” watering scheme. The graph illustrates metal concentrations in dry mass of maize shoots

także Grčman i in. [2003], którzy efekt ten interpretują opierając się na teorii barier ochronnych, zapobiegających biernemu pobieraniu miedzi przez rośliny. Zdaniem tych autorów tylko przy odpowiednio wysokim stężeniu rozpuszczalnych form metali w glebie może nastąpić złamanie barier ochronnych rośliny i tylko wtedy jest możliwe uzyskanie wysokich stężeń metali w biomacie. Można jednak twierdzić, że nieuniknionym efektem ubocznym będzie w tym wypadku intensywne wymywanie metali.

#### 4. WNIOSKI

1. Odczynnik EDDS wykazuje silne, selektywne działanie chelatujące w stosunku do miedzi obecnej w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi.
2. Zastosowanie EDDS, w jednorazowej dawce 1 mmol/kg gleby, powoduje znaczący wzrost zawartości Cu w biomacie kukurydzy. Efektem ubocznym jest jednak ryzyko wymywania znacznie większych ilości Cu niż ilości pobrane przez rośliny.
3. Zastosowanie EDDS w dawce podzielonej na 2 lub 4 części nie tylko nie poprawia efektów fitoekstrakcji Cu, ale może je ograniczyć w porównaniu do jednorazowej aplikacji tego odczynnika.

**Autorzy dziękują Pani Profesor Zofii Spiak – Kierownikowi Katedry Żywienia Roślin UP we Wrocławiu za umożliwienie prowadzenia doświadczenia w hali wegetacyjnej oraz za merytoryczną i techniczną pomoc w realizacji badań. Badania zostały zrealizowane w ramach grantu MNiSW nr 2 PO6S 062 28.**

#### PIŚMIENICTWO

- EVANGELOU MW. et al. 2007. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents. Review. Chemosphere 68: 989–1003.
- GRČMAN H., VODNIK D., VELIKONJA-BOLTA S., LEŠTAN D. 2003. Ethylenediaminedisuccinate as a new chelate for environmentally safe enhanced lead phytoextraction. J. Environ. Qual. 32: 500–506.
- KARCZEWSKA A., KABAŁA C., GAŁKA B., ORŁÓW K., KOCAN K. 2008a. Zmiany rozpuszczalności miedzi i ołowiu oraz ich akumulacja przez kukurydzę w doświadczeniu nad zastosowaniem indukowanej fitoekstrakcji do oczyszczania gleb zanieczyszczonych emisjami hut miedzi. Roczn. Glebozn. LIX, 3/4: 97–107.
- KARCZEWSKA A., SPIAK Z., KABAŁA C., GAŁKA B., SZOPKA K., KOCAN K., JEZIERSKI P. 2008b. Ocena możliwości zastosowania metody wspomaganego fitoekstrakcji do rekultywacji gleb zanieczyszczonych emisjami hutnictwa miedzi. Monografia. Wyd. Zante, Wrocław.

- 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.
- MEERS E., TACK F.M., VERLOO M.G. 2008. Degradability of ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in metal contaminated soils: implications for its use soil remediation. *Chemosphere* 70(3): 358–63.
- SHEN Z.G., LI X.D., WANG C.C., CHEN H.M., CHUA H. 2002. Lead phytoextraction from contaminated soils with high biomass plant species. *J. Environ. Qual.* 31: 1893–1900.
- TANDY S., SCHULIN R., NOWACK B. 2006. Uptake of metals during chelant-assisted phytoextraction with EDDS related to the solubilized metal concentration. *Environ. Sci. Technol.* 40(8): 2753–58.
- WENZEL W.W., UNTERBRUNNER R., SOMMER P., PASQUALINA S. 2003. Chelate-assisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments. *Plant Soil* 249: 83–96.