

Anna KIEPAS-KOKOT

Akademia Rolnicza w Szczecinie  
Katedra Ekologii i Ochrony Środowiska  
71-434 Szczecin, ul. Słowackiego 17

## OCENA ZANIECZYSZCZENIA GLEBY METALAMI CIĘŻKIMI I MOŻLIWOŚCI ICH FITOEKSTRAKCJI

**Streszczenie.** W pracy omówiono zanieczyszczenie gleby metalami ciężkimi w wyniku długotrwałej, intensywnej działalności przemysłowej i oceniono na podstawie poziomu zanieczyszczenia i jego rozkładu w profilu glebowym możliwość zastosowania fitoekstrakcji jako metody oczyszczania tych gleb.

## EVALUATION OF SOIL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS AND POSSIBILITY THEIR PHYTOEXTRACTION

**Summary.** The contamination of soil by heavy metals, resulted from long-term industrial activity is presented in this paper. Based on level of contamination and the distribution of heavy metals in soil profile the possibility of application of phytoextraction to soil purification was evaluated.

### WSTĘP

Wśród wielu technologii oczyszczania gleb z metali ciężkich – fitoekstrakcja zajmuje szczególne miejsce. Ingerencja w stan środowiska, efekty uboczne, koszty oczyszczania – w porównaniu z metodami fizykochemicznymi - przemawiają na jej korzyść. Nie jest to jednak technologia, którą można stosować bez ograniczeń [5]. Decyzja o jej zastosowaniu powinna być poprzedzona licznymi badaniami i testami, które ograniczają ryzyko niepowodzenia. Mimo stosunkowo niskich kosztów prowadzenia fitoekstrakcji, ocenianych w zakresie 15-40\$ na oczyszczenie 1 m<sup>3</sup> gleby [7], nie ma sensu eksperymentowanie na dużą skalę. Wstępne badania powinny polegać na ocenie zanieczyszczenia gleb (rodzaju, poziomu, właściwości) oraz wpływu zanieczyszczenia na stan fizjologiczny roślin, zgodnie z zasadą, że tylko zdrowe i wysoko plonujące rośliny są w stanie zapewnić wysoką efektywność remediacji, a powszechnie wiadomo, że nadmierna zawartość składników pobieranych przez rośliny prowadzi do zakłócenia metabolizmu roślin, zmniejszenia szybkości ich wzrostu i małej produkcji biomasy [3]. Powszechnie też staje się twierdzenie, że fitoekstrakcja metali ciężkich w Polsce w chwili obecnej mogłaby znaleźć zastosowanie do działań w mikroskali, do

oczyszczania terenów szczególnie cennych ze względu na lokalizację lub też stwarzających duże zagrożenie [7]. W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi gleb, które postanowiono poddać zabiegom oczyszczania przy zastosowaniu fitoekstrakcji, w celu ograniczenia zagrożenia związanego z możliwością ich uruchomienia się i krążenia w środowisku.

## MATERIAŁY I METODY

Obiekt badań znajduje się na terenie Fabryki Kabli „Żałom” w Szczecinie i jest nieżytkowanym od siedmiu lat miejscem wykorzystywanym wcześniej do neutralizacji odczynu zanieczyszczonego kwasu siarkowego, używanego do oczyszczania walcówki miedzianej. Długoletnia działalność neutralizatorni tego kwasu doprowadziła do silnego skażenia gleb metalami ciężkimi na obszarze zajmowanym przez poletka odwadniające osad poneutralizacyjny (cztery poletka o łącznej powierzchni 400 m<sup>2</sup>) i terenie przyległym. Obecnie poletka odwadniające, podobnie jak w czasie funkcjonowania neutralizatorni, pokryte są betonowymi kaflami, co ogranicza w pewnym stopniu działanie czynników atmosferycznych, sprzyjające wymywaniu zanieczyszczeń w głąb profilu glebowego.

W celu określenia stopnia skażenia pobrano próbki glebowe. Gleby z poszczególnych poletek neutralizacyjnych pobierano łaską glebową Egnera z poziomu powierzchniowego (0-20 cm). Na jednym z poletek wykonano odkrywkę glebową i pobrano glebę z poszczególnych poziomów (0,0-10,0 cm bezpośrednio pod powierzchnią kafla, a następnie 11,0-20,0 cm, 21,0-30,0 cm, 31,0 -35,0 cm, 36,0-50,0 cm, 51,0-80,0 cm, 81,0-120,0 cm, 121,0-150,0 cm - poziom skały macierzystej). Miąższość poszczególnych poziomów wytypowano na podstawie wizualnej oceny zmienności pod względem zabarwienia i składu mechanicznego.

Analizy chemiczne wykonano także dla prób:

- pozostałości osadu poneutralizacyjnego pobranego z każdego poletka z powierzchni kafla;
- osadu poneutralizacyjnego z domieszką gleby znajdującego się między kaflami pokrywającymi poletka (z każdego poletka osobno).

Pobrany materiał analityczny poddano wstępnej obróbce. Po wysuszeniu gleby przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. Tak przygotowany materiał posłużył do wykonania następujących analiz:

- odczynu; pH w H<sub>2</sub>O dest. – potencjometrycznie, przy zachowaniu stosunku między glebą a roztworem ekstrakcyjnym 1:5 (m/V);
- zawartości całkowitej żelaza (Fe), manganu (Mn), miedzi (Cu), cynku (Zn), ołowiu (Pb), chromu (Cr), kadmu (Cd), kobaltu (Co), niklu (Ni) w roztworze po mineralizacji w stężonych kwasach: azotowym i nadchlorowym – metodą absorpcji atomowej;
- zawartości węglanu wapnia metodą Scheiblera.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Gleby pochodzące z badanego terenu należą do gleb piaszczystych, a ich odczyn (w wyniku kilkudziesięcioletniej działalności związanej z wprowadzaniem dużych ilości wapna, celem zneutralizowania odczynu zużytego kwasu siarkowego) uległ silnej alkalizacji. Pozostałości osadu poneutralizacyjnego zebrane z powierzchni kafla mają odczyn alkaliczny:

ich pH mieści się w zakresie 7,36-7,91. Podobnie wysokie wartości tego wskaźnika stwierdzono w próbach pobranych z przestrzeni między kaflami pokrywającymi poletka odwadniające (7,34-8,08). Próby gleb pobrane z poszczególnych poziomów genetycznych wskazują na silną alkalizację w całym profilu glebowym, a szczególnie w warstwach do głębokości 35 cm (pH w H<sub>2</sub>O 7,23-7,54). Niewątpliwie taki odczyn gleb i wysoka jak dla gleb piaszczystych zawartość węglanu wapnia (0,97-1,76% CaCO<sub>3</sub> w warstwach do głębokości 35 cm) mają wpływ na ograniczoną rozpuszczalność makro-, mikroelementów i metali ciężkich znajdujących się w tych glebach. Mańko i Motwicka-Terelak [8] podkreślają ochronną, fizjologiczną rolę wapnia, ograniczającą negatywny wpływ na wzrost i rozwój roślin w warunkach silnego skażenia metalami ciężkimi. Mogłoby to korzystnie wpłynąć na stan fizjologiczny roślin wykorzystywanych do fitoekstrakcji metali ciężkich z badanych gleb. Szerszeń i inni [10] uważają jednak, że w glebach bardzo lekkich udział form rozpuszczalnych i biologicznie przyswajalnych jest na tyle wysoki, że wapnowanie nie powoduje eliminacji toksycznego wpływu metali na rośliny.

W przypadku niepodjęcia w najbliższych kilku latach zabiegów remediacyjnych wysoka wartość pH może ograniczać rozpuszczalność i migrację zawartych w badanych glebach metali. Zastosowanie fitoekstrakcji może jednak napotkać na problemy związane z ograniczonym pobraniem metali przez rośliny. Najprawdopodobniej konieczne się okaże zastosowanie związków powodujących uruchomienie metali w celu ułatwienia pobierania ich przez rośliny.

Wśród występujących na badanym terenie metali ciężkich najwyższy poziom skażenia spowodowany jest obecnością miedzi, w ilości kilkudziesięciu procent w osadzie poneutralizacyjnym i glebie nim skażonej (tab. 1).

Tabela 1

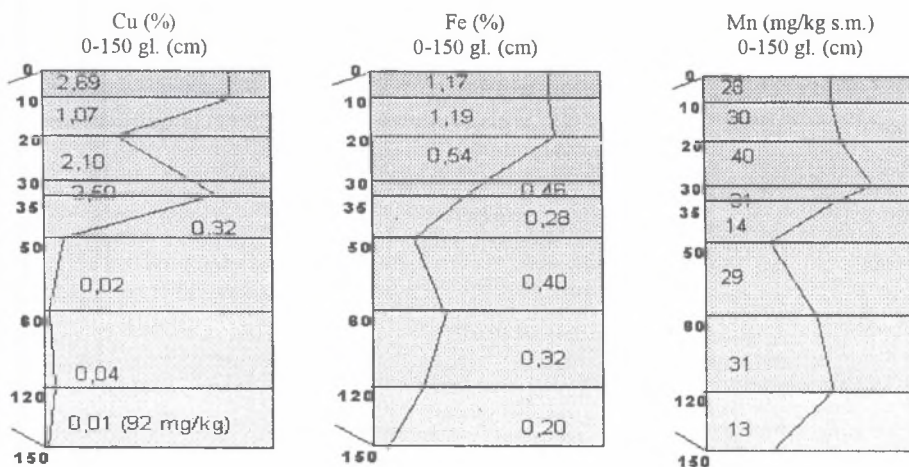
Zakres i średnia zawartość poszczególnych metali ciężkich w pozostałości osadu poneutralizacyjnego i glebie nim skażonej pobranej z przestrzeni między kaflami pokrywającymi poletka neutralizacyjne

Metal Metals	Pozostałość osadu poneutralizacyjnego Residue of sludge after neutralisation		Gleba z przestrzeni między kaflami, zanieczyszczona osadem Contaminated soil sampled from the space between the plates covered neutralisation plot	
	Zakres Range	Średnia Mean	Zakres Range	Średnia Mean
Cu (%)	31,00-66,54	51,00	25,58-58,37	46,01
Fe (%)	1,40-7,30	4,15	1,80-6,90	3,73
Pb (mg/kg)	717,0-9790,0	3763,75	471,0-13170,0	3976,5
Ni (mg/kg)	39,7-225,5	130,05	21,6-42,2	33,05
Cr (mg/kg)	81,0-4495,0	1259,75	153,0-1395,0	548,25
Zn (mg/kg)	179,0-377,0	432,81	125,0-163,0	252,70
Mn (mg/kg)	167,0-371,0	319,68	154,0-161,0	157,5
Cd (mg/kg)	4,20-14,1	7,35	2,10-4,90	3,13
Co (mg/kg)	1,25-2,90	2,19	0,80-0,90	0,88

Na podstawie przeprowadzonych analiz nie stwierdzono wyraźnego obniżenia się poziomu zanieczyszczenia metalami w glebie pochodzącej z przestrzeni między kaflami pokrywającymi powierzchnię poletek, w porównaniu do samego osadu poneutralizacyjnego. Wyjątek stanowią nikiel i chrom, których zawartość w glebie skażonej osadem poneutralizacyjnym jest niższa od samego osadu o kilkadziesiąt procent. Wysoki poziom skażenia, jaki charakteryzuje osad poneutralizacyjny i jego pozostałości, ma niewątpliwie istotny wpływ na zanieczyszczenie gleby pod powierzchnią kafli okrywających poletka odwadniające, szczególnie na skutek pozostawienia znacznych (2-3 cm) przestrzeni między kaflami, które umożliwiają wglębną migrację zanieczyszczeń.

Z uwagi na fakt, że poddana oczyszczaniu ma zostać warstwa gleby znajdująca się pod kaflami okrywającymi poletka odwadniające, należy podczas prowadzenia prac przygotowawczych zabezpieczyć tę glebę przed możliwością jej skażenia w wyniku nieumiejętnie przeprowadzonego usuwania pozostałości osadu z powierzchni kafli i z przestrzeni między nimi. Blisko 20-krotnie wyższa zawartość miedzi w osadzie niż w wierzchniej warstwie gleby może się stać istotnym źródłem zanieczyszczenia, powiększając i tak wysoki jego poziom w warstwie gleby pod kaflami.

Zanieczyszczenie miedzią profilu glebowego w obrębie poletka neutralizacyjnego wykazuje bardzo wyraźny spadek wraz z głębokością. Zmienność zawartości od 2,69% Cu bezpośrednio pod powierzchnią kafli do 0,01% w skale macierzystej świadczy o migracji tego składnika przede wszystkim w warstwach o miąższości do 35 cm. Warstwę taką jest w stanie objąć swoim systemem korzeniowym większość dobrze rozwijających się i rosnących roślin.



Rys. 1. Rozkład zawartości Cu, Fe i Mn w profilu glebowym poletka odwadniającego  
Fig. 1. Distribution of Cu, Fe i Mn contents in soil profile on dewatering plot

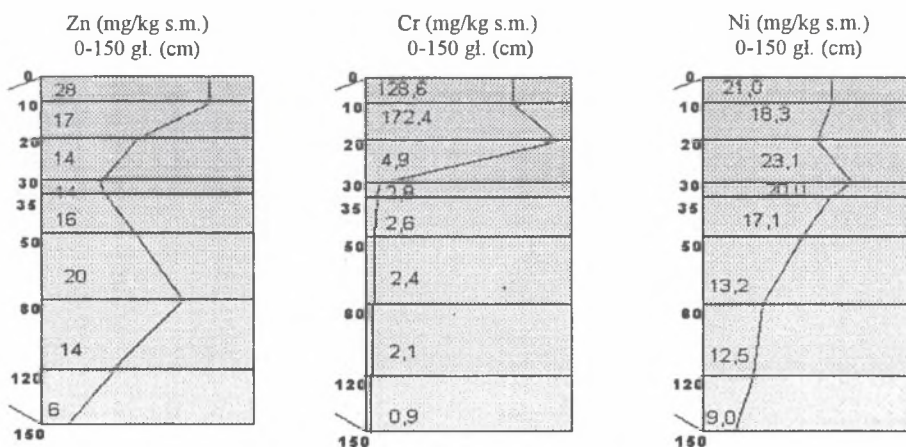
Układ pionowego rozmieszczenia żelaza w profilu glebowym wskazuje na wzbogacenie w ten składnik wierzchniej warstwy gleby. Żelazo w glebach o wysokim pH oraz silnie zwapnowanych ulega wytrąceniu w formie mało przyswajalnej dla roślin [1] i z tego powodu efektywność fitoekstrakcji tego, jak i innych metali może być ograniczona.

Mangan w analizowanym profilu glebowym charakteryzuje stosunkowo niewielką zmienność, jedynie warstwa między 35-50 cm i skała macierzysta zawierają go wyraźnie mniej. Uwzględniając alkaliczny odczyn gleb i nieznaczną w tych warunkach



fitoprzyzwajalność oraz średnią, a nawet niską zasobność, można wnioskować nawet o możliwości wystąpienia niedoboru, przy intensywnej wegetacji roślinności. Podsumowując, należy stwierdzić, że obecność manganu w występującej tu koncentracji nie stanowi żadnego zagrożenia dla środowiska.

W porównaniu do niskiej zawartości cynku w skale macierzystej (6 mg/kg) obserwuje się wzbogacenie w ten składnik powierzchniowego poziomu gleby na badanym terenie. Średnia zawartość cynku w glebach świata mieści się w zakresie od 27 do 235 mg/kg, a naturalna zawartość cynku w glebach Polski nie powinna przekraczać 40 mg/kg [4]. Z uwagi na piaszczysty charakter gleb badanego terenu, które w porównaniu z glebami zwięzlejszymi zawierają mniej tego składnika, poziom ten powinien być nieco niższy i wynosić około 30 mg/kg gleby. Biorąc jednak pod uwagę obojętny, a nawet lekko alkaliczny odczyn gleb na tym terenie taka zawartość cynku w glebach mogłaby powodować stany niedoborowe u występującej tu roślinności. Uwzględniając silnie fitotoksyczne oddziaływanie cynku dopiero przy koncentracjach wyższych niż 500 mg/kg gleby [9], w przypadku badanego terenu nie ma zagrożenia związanego z występowaniem cynku.



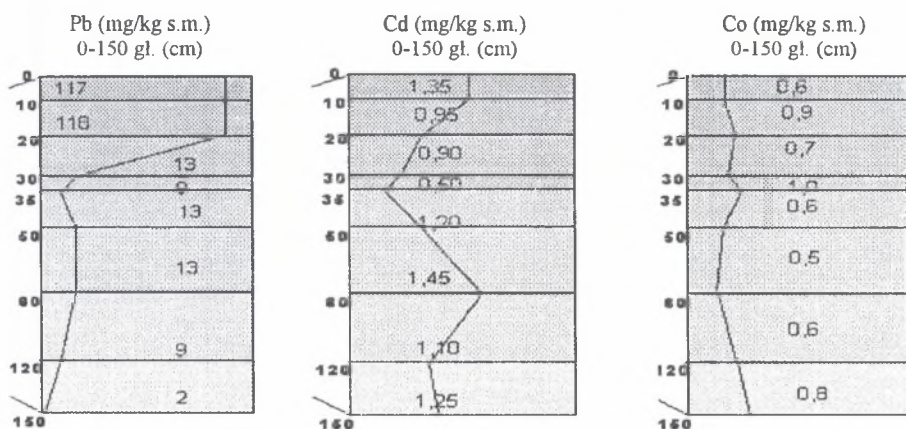
Rys. 2. Rozkład zawartości Zn, Cr i Ni w profilu glebowym poletka odwadniającego  
Fig. 2. Distribution of Zn, Cr i Ni contents in soil profile on dewatering plot

Wysoka koncentracja chromu w osadzie (tab. 1) nie pozostała bez wyraźnego wpływu na migrację tego składnika w profilu glebowym. Podwyższony poziom zawartości chromu występuje w glebie do poziomu 20 cm. Zawartość chromu w skale macierzystej gleby z tego terenu bliska jest zawartości 1 mg/kg, co klasyfikuje ją do ubogich w ten składnik (łupki, piaszkowce, wapień - średnia zawartość w skale macierzystej od 4 do 100 mg/kg gleby). Za poziom zawartości chromu w glebie świadczący o zanieczyszczeniu tym składnikiem przyjmuje się wartość przekraczającą 100 mg/kg gleby [4], co w badanym przypadku stwierdzono w powierzchniowym poziomie gleby pobranej z poletek osadowych.

Występowanie niklu w glebach jest związane z jego obecnością w skale macierzystej oraz niewątpliwie z ilością doprowadzaną do gleby w wyniku działalności człowieka, głównie przemysłowej. Zakres zawartości tego metalu w skałach macierzystych jest bardzo duży i wynosi od 2-100 mg/kg gleby. Występująca tu koncentracja niklu w skale macierzystej gleby pobranej z poletka neutralizacyjnego wynosi 9 mg/kg i trudno w tym przypadku mówić o podniesionym poziomie zawartości tego składnika. O antropogenicznym pochodzeniu części

tego składnika może jedynie świadczyć wyższy poziom koncentracji w warstwach powierzchniowych, ponieważ zawartość niklu w glebach nie poddanych antropopresji zazwyczaj jest niższa w warstwach powierzchniowych od zawartości w warstwach głębiej położonych.

Rozmieszczenie ołowiu w profilu glebowym wskazuje na wyraźny związek podwyższonej koncentracji tego metalu z prowadzoną na tym terenie wieloletnią działalnością przemysłową. Nagromadzenie ołowiu w warstwie położonej bezpośrednio pod kaflami okrywającymi poletka (względem zawartości w skale macierzystej) jest bardzo wysokie. Świadczy to o silnym skażeniu wierzchniej warstwy gleby ołowiem i stosunkowo niewielkim transporcie tego składnika do niższych warstw. Taki ograniczony transport ołowiu może być spowodowany nieznaczną jego rozpuszczalnością w glebach tego terenu, które charakteryzują się odczynem obojętnym do alkalicznego. Uruchomienie takich koncentracji ołowiu, z jakimi mamy do czynienia na tym terenie, niewątpliwie spowodowałyby znaczne zagrożenie dla środowiska. Naturalna zawartość ołowiu w glebach wytworzonych z piasków, a takimi są gleby z badanego terenu, na ogół nie przekracza 20 mg/kg gleby [4], co widać na badanym terenie w warstwach gleby na głębokości poniżej 20 cm.



Rys. 3. Rozkład zawartości Pb, Cd, Co w profilu glebowym poletka odwadniającego

Fig. 3. Distribution of Pb, Cd, Co contents in soil profile on dewatering plot

Maksymalna koncentracja kadmu występuje na głębokości 50-80 cm, a nieznacznie niższa w powierzchniowej warstwie tej gleby i skale macierzystej. Podobnie rozkład stężeń kobaltu w profilu glebowym jest bardzo równomierny. Koncentracje tych metali występują na poziomie, który nie powinien negatywnie wpłynąć na stan fizjologiczny roślin wykorzystywanych podczas fitoekstrakcji pozostałych metali.

Biorąc pod uwagę fakt, że fitoremediacja ma zastosowanie i daje wyraźne efekty w warstwie objętej systemem korzeniowym roślin, uprawiane rośliny miałyby kontakt z bardzo wysokimi koncentracjami metali ciężkich, przede wszystkim miedzi oraz ołowiu i chromu. Wcześniejsze badania [6] prowadzone nad fitotoksycznością metali ciężkich występujących w osadzie poneutralizacyjnym i glebie nim skażonej wykazały, że możliwy jest wzrost roślin. Zaobserwowano jednak silnie negatywną reakcję korzeni testowanych roślin (mieszanka motylkowo-zbożowa) i nieznaczną ich części nadziemnych. Reakcja ta polegała na wyraźnym skróceniu długości korzeni, nawet o połowę w porównaniu do roślin rosnących na glebie kontrolnej.

## WNIOSKI

1. Metale ciężkie w badanej glebie przeznaczonej do fitoekstrakcji występują przede wszystkim w warstwie do 35 cm głębokości, która może być objęta systemem korzeniowym większości roślin uprawnych, jeżeli uda się ograniczyć lub wyeliminować efekt silnej redukcji długości korzeni, będących w kontakcie ze skażoną glebą.
2. W badanych glebach stwierdzono bardzo wysoką koncentrację miedzi, której ilość będzie czynnikiem limitującym wzrost i rozwój roślin, a tym samym jej pobranie podczas fitoekstrakcji. Pozostałe analizowane metale, poza ołowiem i chromem, występują na poziomie, który nie powinien negatywnie wpływać na rośliny.
3. Alkaliczny odczyn skażonej gleby może silnie ograniczać rozpuszczalność metali ciężkich, a tym samym ich fitoprzyswajalność, obniżając efektywność fitoekstrakcji. W celu zwiększenia efektywności oczyszczania gleby tą techniką należałoby zastosować substancje zwiększające rozpuszczalność metali, w ilościach nie powodujących ich zwiększonego wymycia w głąb gleby.

## LITERATURA

1. Błaziak J.: *Wpływ wapnowania i magnezowania gleby w różnych warunkach jej wilgotności na zawartość manganu, cynku i żelaza w glebie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., Z. 456, 183-186, 1998.
2. Grzebisz W., Diatta J. B., Barłóg P.: *Ekstrakcja metali ciężkich przez rośliny włókniste z gleb zanieczyszczonych emisjami huty miedzi. Część I, Konopie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., Z. 460, 685-695, 1998.
3. Grzebisz W., Potarzycki J., Cieśla L.: *Ekstrakcja metali ciężkich przez rośliny włókniste z gleb zanieczyszczonych emisjami huty miedzi. Część II, Len*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., Z. 460, 697-708, 1998.
4. Kabata – Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa 1999.
5. Kiepas – Kokot A., Fudali F., Karasiewicz B.: *Fitoremediacja gleby – nadzieje, możliwości zastosowania i kontrowersje*. Aura 8/2000, 4-5, 2000.
6. Kiepas – Kokot A., Zabłocki Z.: *Fitotoksyczność gleby silnie skażonej związkami miedzi i siarki*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. Z. 18. IOŚ. Warszawa, 281-287, 1999.
7. Kucharski R., Sas – Nowosielska A., Pogrzeba M., Kryński K., Małkowski E.: *Perspektywy stosowania metody fitoekstrakcji do oczyszczania gleb w warunkach polskich*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. Z. 18. IOŚ. Warszawa, 469-475, 1999.
8. Mańko P., Motwicka – Terelak T.: *Wpływ zasiarczenia gleby na fitotoksyczność metali ciężkich*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., Z. 456, 553-557, 1998.
9. Sas – Nowosielska A., Kucharski R., Kryński K., Małachowski E., Pogrzeba M.: *Problemy związane z fitoremediacją terenów rolniczych położonych w rejonie oddziaływania przemysłu metali nieżelaznych*. Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych. Z. 18. IOŚ. Warszawa, 463-468, 1999.
10. Szezeń L., Karczewska A., Kabała C.: *Rozpuszczalne i przyswajalne formy miedzi i ołowiu w glebach zanieczyszczonych w różnych warunkach odczynu i wilgotności*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., Z. 456, 573-579, 1998.

**Abstract**

The contamination of soil by heavy metals, resulted from long-term industrial activity is presented in this paper. Based on level of contamination and the distribution of heavy metals in soil profile the possibility of application of phytoextraction to soil purification was evaluated. The contents of Fe, Mn, Zn, Cr, Ni and Pb in soil were in the ranges of slightly elevated to medium contamination but Cu concentration was dramatically higher (up to 2,69%). The highest concentration of heavy metal were found in the soil surface layer to the depth of 35 cm which may be penetrated by roots system of cultivated plants. The factor which limiting the phytoextraction efficiency is elevated Cu concentration, to the level of copper toxicity for plants as well as limited solubility of metals due to alkaline reaction of contaminated soils.

Recenzent: Prof. dr hab. Czesława Rosik-Dulewska