

**Streszczenie rozprawy doktorskiej pt.:**  
**„Ocena skuteczności metod remediacji z zastosowaniem związków mobilizujących metale w glebie”**

Nowe standardy jakości gleby i ziemi, w których wyznaczono niższe dopuszczalne wartości stężeń substancji zanieczyszczających, wymuszają ciągłe poszukiwanie eksperymentalnych metod mogących sprostać wymaganiom prawnym, praktycznym oraz ekonomicznym. Jednym z najczęstszych zanieczyszczeń w glebie są metale, które występują w różnych formach, co przekłada się na ich mobilność i biodostępność. Wybór metody oczyszczania gleb z metali jest podyktowany różnymi czynnikami, m.in. aspektami ekonomicznymi, środowiskowymi, społecznymi i dostępem do zanieczyszczonego terenu. Techniki remediacji gleb zanieczyszczonych metalami można podzielić na *ex situ* i *in situ*. Jedną z technik *ex situ* jest metoda odmywania gleby, która wiąże się z wydobyciem i przewiezieniem zanieczyszczonej gleby do instalacji oczyszczania. Rozwiązaniami *in situ* są natomiast metody przemywania i fitoekstrakcji wspomaganiej. Wiąże się one z użyciem odpowiednich związków mobilizujących metale. Badane związki powinny być dobrane w taki sposób, aby gleba po oczyszczeniu nie tylko spełniała dopuszczalne zawartości metali zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, ale również nadawała się do dalszego zagospodarowania.

Celem pracy była ocena skuteczności dwóch metod – odmywania i fitoekstrakcji wspomaganiej – z zastosowaniem różnych związków mobilizujących metale w glebie. W pracy założono, że uzyskane wyniki pozwolą na określenie selektywności badanych związków wobec wybranych metali w zanieczyszczonych glebach oraz umożliwią ocenę skuteczności zastosowanych związków mobilizujących metale w danej metodzie.

W ramach pracy przeprowadzono badania laboratoryjne dotyczące odmywania gleb z zastosowaniem związków, tj.  $C_{10}H_{13}N_2Na_3O_8$  ((S,S)-etylenodiamino-N,N'-dibursztynian trisodowy – EDDSNa<sub>3</sub>),  $C_{10}H_{18}N_2O_7$  (kwas hydroksyetylenodiaminotrójocowy – HEDTA),  $C_6H_9NO_6$  (kwas nitrylotriocowy – NTA), HCl (kwas chlorowodorowy techniczny), HNO<sub>3</sub> (kwas azotowy techniczny), wobec badanych metali (cynku, kadmu, miedzi i ołowiu), co przedkłada się na skuteczność ich usuwania z gleby. Cel doświadczenia zrealizowano, przeprowadzając analizę zawartości metali w zanieczyszczonych glebach. Uwzględniono przy tym różne proporcje gleba : roztwór oraz różne czasy wstrząsania.

Wykonane badania laboratoryjne pozwoliły na wyselekcjonowanie trzech związków do dalszych badań w doświadczeniach wazonowych: EDDSNa<sub>3</sub>, HEDTA, NTA. W ramach

pracy prowadzono dwa doświadczenia wazonowe w latach 2018–2021, do których użyto trzech gleb oznaczonych symbolami „P” (gleba bardzo lekka), „G” (gleba ciężka) oraz „Z” (gleba lekka, zanieczyszczona o znanym składzie metali i ich stężeniach, pochodząca ze składowiska odpadów hutniczych). W celu uzyskania dwóch gleb o tym samym stopniu zanieczyszczenia metalami wymieszano oddzielnie gleby P i G z glebą zanieczyszczoną w proporcji 1 : 7. Łącznie przygotowano 16 kombinacji po 3 powtórzenia, co dało razem 48 wazonów doświadczalnych. Do określenia wpływu EDDSN<sub>3</sub>, HEDTA i NTA na fitoprzyswajalność metali zostały zastosowane cztery rośliny takie jak: wilec purpurowy (*Ipomoea purpurea* L.), szarłat trójbarwny (*Amaranthus tricolor* L.), rzepak jary (*Brassica napus* L.) oraz kukurydza zwyczajna (*Zea mays* L.), które wybrano na podstawie literatury ze względu na ich selektywność wobec badanych metali. W pracy została przeprowadzona ocena wpływu związków mobilizujących metale na zawartości aminokwasów w wybranych roślinach. W doświadczeniu wazonowym po zastosowaniu związków mobilizujących metale określono również fitotoksyczność gleb za pomocą mikrobiotestu Phytotoxkit<sup>TM</sup> z zastosowaniem trzech roślin kontrolnych zalecanych w instrukcji testu, tj. rzeżuchy siewnej (*Lepidium sativum* L.), gorczycy białej (*Sinapis alba* L.) oraz sorga cukrowego (*Sorghum saccharatum* L.).

Wykonane w ramach pracy badania wykazały, że wymieszanie podstawowych gleb niezanieczyszczonych (gliny/piasku) z glebą zanieczyszczoną spowodowało zwiększenie wartości PEW, pH, C<sub>org.</sub>, zawartości azotu mineralnego i przyswajalnego fosforu oraz pojemności sorpcyjnej w glebach zanieczyszczonych w porównaniu do gleb niezanieczyszczonych. Zastosowanie związków mobilizujących metale pozwoliło na zmniejszenie zawartości metali w glebach w doświadczeniu laboratoryjnym poprzez określenie odpowiedniej proporcji gleba : roztwór oraz zastosowanie wyższych stężeń wybranych związków. Zastosowanie HCl i HNO<sub>3</sub> pozwoliło na usunięcie metali zarówno z gleby bardzo lekkiej i średniej, które po poprawie ich właściwości mogą być ponownie użyte, np. do wypełnienia wyrobisk, jako materiał do budowy dróg lub składnik betonu. W pracy stwierdzono, że wykorzystanie biodegradowalnych związków mobilizujących metale (EDDSNa<sub>3</sub>, NTA) zwiększa ich mobilność w glebie, co pozwala na skuteczniejsze oczyszczanie gleb o różnym uziarnieniu. Równocześnie te same związki zwiększają biodostępność metali dla roślin, dzięki czemu proces fitoremediacji metodą *in situ* staje się łatwiejszy. Pozytywnym efektem jest zdolność badanych związków do biodegradacji, co zmniejsza ryzyko wymywania zanieczyszczeń w głąb profilu glebowego i umożliwia bezpieczne zastosowanie metody w warunkach terenowych.

Dodanie związków mobilizujących metale (EDDSNa<sub>3</sub>, HEDTA, NTA) zwiększyło fitoprzyswajalność metali w glebach zanieczyszczonych, co spowodowało zmniejszenie następujących wskaźników: geoakumulacji –  $I_{geo}$ , zanieczyszczenia –  $PI$  i  $PLI$ , zagrożenia niekancerogenego  $HQ$  oraz ryzyka zdrowotnego kancerogenego –  $ILCR$ . W przeprowadzonych testach fitotoksyczności zastosowane związki mobilizujące metale miały większy wpływ na wskaźnik zahamowania wzrostu korzeni niż parametr kiełkowania nasion oraz inhibicji wzrostu części nadziemnych. Na podstawie analizy wyników stwierdzono, że najbardziej toksyczny dla testowanych roślin był HEDTA w wyższej dawce (niezależnie od badanej gleby), natomiast w przypadku NTA nie zaobserwowano negatywnego

oddziaływania na korzenie i części nadziemne badanych roślin. Pomimo toksyczności HEDTA badany związek wpłynął jednocześnie na mobilność największej grupy metali w glebach.

W pracy na podstawie przydatności konsumpcyjnej, paszowej i przemysłowej stwierdzono, że biomasa zawierająca metale stanowi zagrożenie wynikające z bezpośredniego kontaktu oraz z możliwości włączenia zanieczyszczeń do łańcucha troficznego, dlatego tereny oczyszczane mogą pełnić tylko niektóre funkcje, niedopuszczalne jest np. wykorzystywanie takiego obszaru jako pastwiska. Biomasa bogata w metale najczęściej jest traktowana jako niebezpieczny odpad, który może podlegać dalszemu przetwarzaniu, np. przekształceniu na energię z jednoczesnym odzyskaniem metali w procesie spalania, fermentacji, obróbki termochemicznej czy gazyfikacji.

