

MATEUSZ CUSKE, ANNA KARCZEWSKA*

WPLYW MATERII ORGANICZNEJ NA ZMIANY ROZPUSZCZALNOŚCI METALI CIĘŻKICH W GLEBACH ZANIECZYSZCZONYCH W ŚWIETLE LITERATURY

Streszczenie

Artykuł przedstawia przegląd literatury poświęconej problematyce wpływu materii organicznej na zmiany rozpuszczalności metali ciężkich w glebach zanieczyszczonych. W procesach remediacji powszechnie stosuje się różne rodzaje materii organicznej w celu zwiększenia zdolności sorpcyjnej gleb i immobilizacji metali, jednak często opisywane są niepożądane efekty polegające na wzroście rozpuszczalności metali w wyniku zastosowania takich dodatków organicznych, jak węgiel brunatny, nawozy organiczne, osady ściekowe, komposty i biowęgiel. Tym doniesieniom poświęcono szczególną uwagę. Omówiono także tematykę zagrożeń związanych z formowaniem się i dekompozycją ściółek na zalesionych obszarach zdegradowanych.

Słowa kluczowe: miedź, mobilizacja, immobilizacja, węgiel brunatny, nawóz organiczny, osad ściekowy, kompost, biowęgiel, ściółka, rozpuszczalny węgiel organiczny

WSTĘP

Działalność przemysłowa, zwłaszcza związana z przetwarzaniem rud metali, spowodowała zanieczyszczenie gleb metalami ciężkimi w obrębie zakładów przemysłowych. Zanieczyszczenia te traktowane są obecnie jako „zanieczyszczenia historyczne”, gdyż wskutek zastosowania prawnych instrumentów ochrony środowiska uzyskano drastyczną redukcję wielkości emisji. Metale ciężkie należą do pierwiastków silnie wiązanych w glebie [Kabata-Pendias 2010], dlatego, pomimo ograniczenia ich emisji, nadal pozostaje problem zagrożeń związanych z wcześniejszą akumulacją w glebie.

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

Strategie remediacji obszarów zanieczyszczonych metalami ciężkimi opierają się przede wszystkim na unieruchamianiu zanieczyszczeń w fazie stałej gleby [Bradl 2005; Iskandar 2000]. Takie podejście wynika przede wszystkim z ograniczeń technologicznych, a także wysokich kosztów i możliwych skutków ubocznych ewentualnego usuwania zanieczyszczeń. W świetle nowelizacji zapisów ustawy Prawo ochrony środowiska [Ustawa 2014], z roku 2014, zgodnie z art. 101q, wymienione uwarunkowania mogą być podstawą do odstąpienia od usuwania zanieczyszczeń, a remediacja obszarów zdegradowanych może polegać na samooczyszczaniu, jeżeli przynosi to największe korzyści dla środowiska [Karczewska 2014]. W celu immobilizacji metali ciężkich w glebach powszechnie stosuje się wapnowanie (modyfikacja pH) oraz zwiększenie pojemności sorpcyjnej gleb poprzez aplikację materii organicznej, syntetycznych sorbentów bądź materiałów bogatych we frakcje ilaste.

Stosowanie materii organicznej, np. w postaci kompostów lub osadów ściekowych, w glebach może prowadzić do niekontrolowanego wzrostu rozpuszczalności metali ciężkich w wyniku kompleksującego działania niskocząsteczkowej materii organicznej [Park i in. 2011; Wu i in. 2003] lub wskutek modyfikacji odczynu. Dodatkowym źródłem materii organicznej w poddanych remediacji glebach zanieczyszczonych mogą być reszki roślinne. Fitostabilizacja obszarów zanieczyszczonych metalami ciężkimi, z wykorzystaniem traw i innych roślin zielnych lub drzew, ma na celu przeciwdziałanie erozji wietrznej i wodnej, poprawę właściwości fizycznych gleb, a także fitosanitarną izolację terenu. Jednak formowanie się ściółek na powierzchni gleb zalesionych, a następnie ich dekompozycja i uwalnianie niskocząsteczkowych kwasów organicznych może spowodować kompleksowanie bądź chelatowanie metali ciężkich i ich ługowanie w głąb profilu glebowego [Smal i Misztal 1996; Hongve i in. 2000].

Niniejszy artykuł prezentuje przegląd badań nad zmianami rozpuszczalności metali ciężkich, a w szczególności Cu, Zn i Pb, pod wpływem materii organicznej stosowanej w postaci dodatków organicznych w procesach remediacji gleb zanieczyszczonych, w świetle publikacji krajowych i światowych. Uwzględniono też problematykę wpływu ściółek leśnych na modyfikację rozpuszczalności metali ciężkich. Najważniejsze wnioski wynikające z przeglądu literatury zostały uwzględnione przy interpretacji wyników badań przeprowadzonych przez autorów na glebach z rejonu strefy ograniczonego użytkowania Huty Miedzi Legnica.

WIĄZANIE METALI CIĘŻKICH PRZEZ SUBSTANCJĘ ORGANICZNĄ

Metale ciężkie mogą być wiązane przez substancje organiczne zarówno na zasadzie sorpcji wymiennej jak i kompleksowania bądź chelatowania [Karczew-

ska 2002; McBride 1989; 1994]. Pojemność sorpcyjna substancji organicznej wobec kationów jest zazwyczaj znacznie większa od minerałów ilastych. Zależy od właściwości i stopnia shumifikowania materii organicznej, a dodatkowo, w związku z obecnością ładunków zmiennych, także od pH. Reakcje kompleksowania polegają na przyłączaniu się metali do grup funkcyjnych kwasów huminowych i fulwowych zawierających tlen, azot bądź siarkę [Senesi 1992]. Szczególnym powinowactwem do kationów Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , ale także Cu^{2+} , charakteryzują się grupy aminowe i amidowe [Karczewska 2002, Xue i Sigg 1999]. W procesie chelatowania metal, stanowiący jon centralny, wiąże się z kilkoma atomami tej samej cząsteczki ligandu, o kleszczowej, przestrzennej strukturze. Podatność jonów metali na tworzenie połączeń kompleksowych i chelatów z rozpuszczalną materią organiczną jest różna w zależności od struktury związków organicznych oraz od pH roztworu.

Kompleksowe połączenia metali ciężkich charakteryzują się różną rozpuszczalnością [Karczewska 2002]. Generalnie, obecność w glebie ustabilizowanej, nierozpuszczalnej, materii organicznej, bogatej w wysokocząsteczkowe kwasy humusowe, powoduje trwałe wiązanie metali ciężkich i ich immobilizację. Natomiast substancje organiczne niskocząsteczkowe, takie jak proste kwasy organiczne, polifenole lub kwasy fulwowe, powodują kompleksowanie bądź chelatowanie metali ciężkich, a powstałe połączenia charakteryzują się dużą mobilnością w środowisku glebowym [Park i in. 2011; Wu i in. 2003].

WPLYW DODATKÓW ORGANICZNYCH STOSOWANYCH W REMEDIACJI GLEB ZANIECZYSZCZONYCH NA ROZPUSZCZALNOŚĆ METALI

W remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi stosuje się szerokie spektrum dodatków organicznych, których zadaniem ma być poprawa właściwości fizycznych gleby, poprzez nadanie jej odpowiedniej struktury, oraz poprawa właściwości chemicznych i fizykochemicznych, a zwłaszcza odczynu oraz właściwości sorpcyjnych gleby

W niniejszym opracowaniu omówiono efekty pożądane, polegające na ograniczeniu rozpuszczalności metali ciężkich po aplikacji do gleb wybranych, dodatków organicznych, najczęściej stosowanych w zabiegach remediacyjnych, a także występowanie efektów niepożądanych, polegających na wzroście rozpuszczalności metali w glebach. Bliższej analizie poddano następujące rodzaje materiałów organicznych: węgiel brunatny, komposty, osady ściekowe, nawozy organiczne oraz biowęgiel. Dla porównania przedstawiono także zagadnienie stosowania wybranych organicznych odczynników kompleksujących do wymywania (ekstrakcji) metali ciężkich w procesach technicznej dekontaminacji gleb zanieczyszczonych.

Węgiel brunatny

Stosowanie węgla brunatnego do immobilizacji metali ciężkich w glebach wynika z jego bardzo dobrych właściwości sorpcyjnych [Kalembasa i Fengler 2004; Kwiatkowska 2007]. W remediacji gleb z powodzeniem stosowano mieszanki rozdrobnionego węgla brunatnego z węglanem wapnia [Skłodowski i in. 2006] a także złożone preparaty na bazie węgla brunatnego, np. Rekulter [Motowicka-Terelak i in. 1998] lub Ekolator II [Spychalski i Drzymała 2010]. Prowadzono także mniej liczne badania nad aplikacją do gleb czystego węgla brunatnego [Karczewska i in. 1996; Pusz 2007]. Karczewska i in. [1996] wykazali, że aplikacja węgla brunatnego do gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi może skutecznie ograniczać rozpuszczalność metali ciężkich, w związku z dużą zdolnością sorpcyjną węgla. Jednak sam węgiel brunatny charakteryzował się znacznie niższą zdolnością sorpcji miedzi i ołowiu z roztworów niż węgiel zmieszany z wapnem węglanowym, co spowodowane było jego kwaśnym odczynem (pH: 4,8-4,9). Dlatego, zdaniem autorów, zastosowanie samego węgla brunatnego w warunkach kwaśnego odczynu może nie gwarantować skutecznej immobilizacji metali ciężkich.

Z kolei badania Pusza [2007] wykazały immobilizujące właściwości węgla brunatnego nawet w przypadku aplikacji do gleb o pH <6,0. Po zastosowaniu węgla stwierdzono znaczne zmniejszenie zawartości w glebach form metali potencjalnie i aktualnie dostępnych, oznaczanych w ekstrakcji EDTA i 1M NH_4NO_3 . Trzeba jednak zaznaczyć, że całkowita zawartość metali ciężkich w badanej glebie o pH <6,0 była około dziesięciokrotnie niższa, w porównaniu do gleby badanej przez Karczewską i in. [1996].

Na to, iż głównym czynnikiem determinującym rozpuszczalność metali ciężkich w glebach po aplikacji węgla brunatnego jest odczyn, wskazują także badania prowadzone przez autorów artykułu [Cuske i in. 2016a]. Potwierdzają to także badania innych autorów [Feigl i in. 2009; Janoš i in. 2010; Krzyżak i in. 2006; Tsang i in. 2013]. Zastosowanie węgla zmieszanego z wapnem skutecznie ograniczyło desorpcję metali ciężkich z fazy stałej gleb do roztworów w badaniach Feigla i in. [2009]. Uzyskano efekt w postaci 99% redukcji stężenia form wodnorozpuszczalnych metali. Janoš i in. [2010] z kolei wskazują na zwiększanie się udziału form rezydualnych Cd, Cu i Pb w glebach wraz ze zwiększaniem dawki węgla w przedziale 1-5%. Takich efektów nie zaobserwowano jednak dla Zn, którego desorpcja do roztworu uwarunkowana jest przede wszystkim wartością pH. W licznych pracach wykazywano także, że skutkiem aplikacji węgla brunatnego do gleb zanieczyszczonych jest zmniejszenie fitoprzyzwajalności metali. Przykładowo Krzyżak i in. [2006] udowodnili, że stosowanie węgla brunatnego ogranicza pobranie metali przez kostrzewę czerwoną..

Podsumowując należy stwierdzić, że doniesienia literaturowe na temat stosowania węgla brunatnego w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi zasadniczo wskazują na jego przydatność do immobilizacji metali. Natomiast nie jest celowe stosowanie kwaśnego węgla brunatnego, bez dodatku węgla wapnia, do gleb kwaśnych o bardzo wysokiej całkowitej zawartości metali ciężkich.

Komposty

Kompost powstaje poprzez transformację materii organicznej w warunkach tlenowych. Obecne trendy w przetwarzaniu odpadów rozszerzają proces kompostowania na szeroką grupę odpadów organicznych. Kompostowaniu podlegają odpady komunalne, zielone oraz odpady organiczne z rolnictwa i przemysłu spożywczego, a także osady ściekowe. Szeroką grupę kompostów mających zastosowanie w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi stanowią komposty z odpadów komunalnych oraz odpadów zielonych [Bolan i in. 2014]. Wiele badań dotyczy wpływu aplikacji kompostów do gleb na rozpuszczalność metali ciężkich, zwłaszcza w aspekcie remediacji gleb zanieczyszczonych [Farrell i in. 2010; Farrell i Jones 2010; Khan i Jones 2009; Walker i in. 2004].

Należy zaznaczyć, iż podczas kompostowania zachodzą zmiany specjacji metali ciężkich obecnych w odpadach, co związane jest bezpośrednio z transformacją materii organicznej [He i in. 2009; Jakubus 2010]. Krzywy-Gawrońska i in. [2009] wykazali, że w pierwszych 180 dniach kompostowania odpadów zielonych i osadów ściekowych wskutek mineralizacji materii organicznej wzrastają zawartości całkowite Cu, Zn i Mn w kompostach, a także stężenia ich form ekstrahowalnych 0,5M HCl. Stopień dojrzałości kompostu wprowadzanego do gleb zanieczyszczonych decyduje o zagrożeniu związanym z wymywaniem metali i ich pobieraniem przez rośliny [Drozd 2003; Weber i in. 2007]. Komposty niedojrzałe, o wysokiej zawartości niskocząsteczkowych kwasów organicznych, mogą powodować uruchamianie metali ciężkich obecnych zarówno w aplikowanym kompoście jak i w glebie [Drozd 2003, Zmora-Nahum i in. 2005].

Większość autorów dowodzi, iż dodatek obojętnych lub lekko zasadowych kompostów do kwaśnych gleb zanieczyszczonych powoduje skuteczną immobilizację metali ciężkich oraz zwiększenie przyrostu biomasy uprawianych roślin [Farrel i Jones 2010; Farrel i in. 2010; Karami i in. 2011; Khan i Jones 2009; Walker i in. 2004]. Jednak w niektórych przypadkach, między innymi opisanymi poniżej, aplikacja kompostu spowodowała zwiększenie akumulacji metali ciężkich w roślinach bądź wzrost rozpuszczalności metali i ich stężeń w roztworach glebowych.

Khan i Jones [2009] udowodnili, iż aplikacja kompostu z odpadów zielonych do silnie kwaśnych odpadów poflotacyjnych ($\text{pH}=3,35$) skutecznie redukuje stężenia form mobilnych metali, ekstrahowanych DTPA. Walker i in. [2004] natomiast wykazali, iż dodatek kompostu z mieszanki odpadów zielonych i osadów zwiększa tylko nieznacznie koncentrację miedzi w częściach nadziemnych *Chenopodium album* L, w przeciwieństwie do innych metali.

Przytoczone wyżej prace wskazują na przydatność kompostów do ograniczania rozpuszczalności metali ciężkich w glebach, a ich autorzy formułowali taki wniosek na podstawie ograniczenia pobrania metali ciężkich przez rośliny wskaźnikowe oraz zmniejszenia podatności metali na ekstrakcję łagodnymi odczynnikami. Karami i in. [2011] badali stężenia metali w rzeczywistych roztworach glebowych pozyskiwanych przy pomocy próbników podciśnieniowych. Dodatek kompostu z odpadów zielonych do gleb zanieczyszczonych spowodował podwyższenie pH gleb i prawdopodobnie znaczne zwiększenie pojemności sorpcyjnej, co skutkowało zmniejszeniem stężeń metali w roztworach glebowych. Autorzy stwierdzili jednocześnie istotny wzrost stężeń RWO w tych roztworach, jednak bez wpływu na rozpuszczalność metali. W związku z tym, iż komposty powstają w różnych warunkach oraz z różnych substratów, ich skład chemiczny może się znacznie różnić. Komposty niedojrzałe, po zbyt krótkim okresie dojrzewania, zawierają często bardzo wysokie stężenia rozpuszczalnego węgla organicznego (RWO), reprezentującego niskocząsteczkową substancję organiczną [Shao i in. 2009]. To z kolei może powodować mobilizację metali ciężkich w glebach po aplikacji kompostu, poprzez powstawanie mobilnych kompleksów metaloorganicznych [Park i in. 2011; Wu i in. 2003]. Potwierdzają to między innymi badania Beesley'a i in. [2010], którzy po aplikacji kompostu z odpadów zielonych do gleb zanieczyszczonych stwierdzili istotnie wyższe stężenie miedzi, ale także arsenu w odciekach wodnych, szczególnie w pierwszych dniach inkubacji.

Badania Farrela i in. [2010] wskazują na zwiększone wymywanie miedzi i cynku w glebach po aplikacji kompostu z odpadów komunalnych w pierwszych 20 dniach inkubacji, co autorzy w tym przypadku tłumaczą przede wszystkim intensywnym wymywaniem soli rozpuszczalnych z kompostu, które powodują desorpcję metali z głębszych warstw profilu glebowego. Z kolei ten sam zespół w innych badaniach [Farrel i Jones 2010] wskazuje, że dodatek kompostu z odpadów komunalnych do gleb zanieczyszczonych łożem wpływał pozytywnie na wielkość biomasy uprawianej mietlicy pospolitej (*A. capillaris* L), ale kompost z odpadów zielonych nieznacznie ograniczał wzrost jej korzeni i liści. Aplikacja obu tych rodzajów kompostu do gleb spowodowała istotny wzrost stężeń potencjalnie rozpuszczalnych form metali ciężkich podatnych na ekstrakcję kwasem octowym.

W świetle przytoczonej literatury należy stwierdzić, iż dodatek ustabilizowanego i dojrzałego kompostu do gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi zazwyczaj powoduje ograniczenie ich desorpcji do roztworu glebowego. Bardzo skutecznym rozwiązaniem wydaje się być zwłaszcza aplikacja kompostów z dodatkiem innych sorbentów, np. węgla aktywnego [Beesley i in. 2010; Karami i in. 2011]. Natomiast komposty niedojrzałe, nawet stosowane do gleb alkalicznych, silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi, mogą powodować uruchomienie metali w wyniku ich kompleksowania z niskocząsteczkową substancją organiczną. Efekty te są wyraźnie zauważalne w pierwszych dniach po aplikacji dodatku, a stężenie metali w roztworze glebowym z biegiem czasu maleje [Beesley i in. 2010].

Osady ściekowe

Osady ściekowe, jako materiały bogate w substancję organiczną, stosowane są często nie tylko w celu polepszenia właściwości fizykochemicznych gleb, ale także w celu poprawy ich zasobności w makro- i mikroskładniki nawozowe. Osady ściekowe, podobnie jak niektóre komposty, mogą być również nośnikiem zanieczyszczeń, a przede wszystkim metali ciężkich [Maćkowiak i in. 2005], toteż wiele badań dotyczy wpływu metali ciężkich pochodzących z osadów ściekowych aplikowanych do gleb użytkowanych rolniczo na wzrost i plonowanie roślin [Singh i Agrawal 2007; Walter i in. 2006]. Opublikowano także szereg prac poświęconych ocenie ryzyka środowiskowego związanego z obecnością metali ciężkich w glebach traktowanych osadami ściekowymi, z uwzględnieniem ich specjacji [Fuentes i in. 2006; McBride 2003].

Zdecydowana większość prac potwierdza pozytywny wpływ osadów ściekowych na plonowanie roślin oraz elementy żyzności gleby. Niektórzy autorzy wskazują jednak, że aplikacja osadów ściekowych może powodować wzrost rozpuszczalności metali ciężkich w glebach. Singh i Agrawal [2010a;b] stwierdzili poprawę wzrostu roślin (*Vigna radiata* L. oraz *Oryza sativa* L.) po aplikacji osadów ściekowych do gleb, jednak zawartość metali ciężkich w częściach nadziemnych, nasionach oraz w częściach podziemnych roślin rosła w stosunku do prób kontrolnych. Aplikacja osadów ściekowych spowodowała także wzrost stężeń form fitoprzyzwajalnych metali w glebach. Zdaniem autorów optymalna dawka badanego osadu ściekowego, poniżej 6 kg m⁻², działa korzystnie, powodując wzrost plonów, przy jednoczesnym braku bądź nieznacznym wzroście stężeń metali w roślinach. W innych badaniach, np. Kalembasy i Malinowskiej [2007] stwierdzono, że stosowanie osadów ściekowych na glebach zanieczyszczonych wyraźnie zwiększa akumulację Cu, Zn i Pb w częściach nadziemnych miskanta *Miscanthus sacchariflorus*. Theodoratos i in. [2000] z kolei podają, że dodatek osadu ściekowego (o pH 7,9) do gleby zanieczyszczonej w wyniku działalności

górnicy (o pH 7,54) spowodował ograniczenie rozpuszczalności metali ciężkich i redukcję ich pobrania przez rośliny. Z kolei wyniki uzyskane przez Su i Wong'a [2004] wskazują, że aplikacja osadu ściekowego do gleb spowodowała znaczne zwiększenie stężeń form metali ciężkich ekstrahowanych DTPA w glebie, a także zwiększenie koncentracji metali w badanych roślinach.

W świetle powyższych doniesień wyraźnie widać, że bardzo ważnym czynnikiem decydującym o rozpuszczalności metali ciężkich w glebach po aplikacji osadów ściekowych jest przebieg procesu powstawania osadu ściekowego. Z reguły świeże osady ściekowe zawierają znaczne ilości rozpuszczalnych związków organicznych, które mogą powodować kompleksowanie i mobilizację metali ciężkich [Sposito i in. 1982]. Z kolei procesy przetwarzania osadów ściekowych oraz ich stabilizacja (w szczególności kompostowanie) powodują ograniczenie mobilności metali ciężkich [Richards 2000, He i in. 2009; Jakubus 2010]. Fuentes i in. [2006] badali specjację metali ciężkich w osadach ściekowych niestabilizowanych oraz poddanych różnym procesom stabilizacji i stwierdzili, że stężenie form wodnorozpuszczalnych metali ciężkich uzależnione jest od procesu stabilizacji, ale także od rodzaju metalu. Największe stężenia wodnorozpuszczalnych form Cu i Pb występują w osadach stabilizowanych anaerobowo, w procesie fermentacji metanowej, oraz w osadach niestabilizowanych. Potwierdzają to także inne badania [Patorczyk-Pytlik 2006; Plauquart i in. 1999]. Badania Gondka [2006] wskazują, że metale ciężkie występują w osadach na ogół w formach trudniej dostępnych dla roślin. Potwierdzają to także wyniki prac Jakubus i Czeakały [2001], Patorczyk-Pytlik [2006], a także Gawdzika i Gawdzik [2012], którzy podają, że w osadach dominują połączenia związane z substancją organiczną oraz metale związane z glinokrzemianami, stanowiące formy trwale związane, niemobilne po wprowadzeniu do środowiska glebowego. Autorzy [Gawdzik i Gawdzik 2012] podkreślają jednak, że metale związane trwale przez substancję organiczną (frakcja III w sekwencyjnej ekstrakcji BCR) mogą stanowić potencjalne ryzyko środowiskowe w związku z możliwą mineralizacją materii organicznej, w szczególności w strefie aeracji.

Według McBride'a i in. [2000] oraz Waltera i Cuevasa [1999] długotrwałe nawożenie gleb bogatych w węglany ustabilizowanymi osadami ściekowymi skutkuje ograniczeniem rozpuszczalności metali ciężkich. Jednak Greinert i in. [2009] stwierdzili, że po aplikacji osadów ściekowych do gleb istotnie wzrasta (nawet o 176%) wskaźnik potencjalnej rozpuszczalności obecnych w nich metali: Cu, Cd i Zn. Potwierdzają to także badania Kalembasy i Pakuły [2009], którzy wskazują, że aplikacja osadów ściekowych do gleb powoduje zwiększenie udziałów frakcji jonowymiennych i tlenkowych metali w glebie.

Liczne prace opisują skutki stosowania osadów ściekowych na obszarach zanieczyszczonych metalami ciężkimi w kontekście ich remediacji [Baran i in. 2009; Kalembasa i Malinowska 2007; Karczewska i in. 2012; Navarro 2012; Theodoratos i in. 2000]. Wieloletnie badania Czeakały i in. [2012] wskazują, że

zawartość Zn przyswajalnego w glebach wzrasta systematycznie z roku na rok, a największy jej wzrost odnotowano w przypadku największych dawek osadu ściekowego. Baran i in. [2009], w badaniach nad zastosowaniem m.in. osadów ściekowych w rekultywacji gleb zakwaszonych, podają, że dodatek osadu ściekowego powoduje zwiększenie zawartości form Pb i Ni rozpuszczalnych w kaskie octowym. Navarro [2012] natomiast badali wpływ aplikacji osadów ściekowych na powierzchnię hałdy żużla pohutniczego i stwierdzili, iż dodatek osadu ściekowego spowodował skuteczne ograniczenie wymywania Cu i Pb, co autorzy tłumaczą wysokim powinowactwem tych pierwiastków (a w szczególności miedzi) do substancji organicznej. Dotychczasowe badania Karczewskiej i in. [2012], poświęcone wpływowi aplikacji osadu ściekowego na mobilność miedzi w glebach silnie zanieczyszczonych przez przemysł miedziowy oraz w osadach poflotacyjnych wskazują, iż w niektórych przypadkach aplikacja alkalicznych osadów ściekowych może skutkować radykalnym zwiększeniem desorpcji miedzi do roztworu glebowego, co autorzy tłumaczą kompleksowaniem miedzi z jonami amonowymi, a nie z rozpuszczalną substancją organiczną. Autorzy stwierdzili ponadto, że w pewnych przypadkach mogą też powstawać kompleksowe połączenia miedzi z łatwo rozpuszczalnymi frakcjami organicznymi obecnymi w osadach surowych, ale kompleksy te są sorbowane wtórnie na cząstkach fazy stałej osadów. Wyniki tych prac Karczewskiej i in. [2012] potwierdzają też badania prowadzone przez autorów artykułu [Cuske i in. 2016a; 2016b].

Podsumowując, można stwierdzić, że aplikacja osadów ściekowych do gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi może w pewnych warunkach prowadzić do wzrostu ich rozpuszczalności w wyniku kompleksowania z niskocząsteczkową substancją organiczną lub tworzenia innych łatwo mobilnych kompleksów. Dlatego stosowanie osadów ściekowych (nawet tych ustabilizowanych) do gleb zanieczyszczonych metalami winno być poprzedzone szczegółowymi badaniami.

Nawozy organiczne

Problematyce stosowania nawozów organicznych w rolnictwie i dostępności metali będących mikroelementami, np. Cu i Zn, poświęcono bardzo bogatą literaturę krajową i zagraniczną. Są też prace, zwłaszcza w literaturze światowej, które dotyczą skutków stosowania nawozów organicznych, np. gnojowicy i obornika, do gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, w celu ich immobilizacji. Publikowane wyniki badań bardzo się różnią między sobą. Japenga i in. [1992] stwierdzili, że różnego rodzaju niskocząsteczkowe związki organiczne pochodzące z gnojowicy powodują mobilizację metali głównie poprzez ich chelatowanie. Arnesen i Singh [1998] twierdzą natomiast, że wzrost rozpuszczalności Cu, Zd, Ni i Zn w glebach nawożonych nawozami organicznymi związany jest z wolnym rozkładem substancji organicznej z obornika i gnojowicy. Li i Shuman

[1997] w doświadczeniach kolumnowych stwierdzili, że dodatek gnojowicy do gleb zanieczyszczonych spowodował jedynie uruchomienie Zn i Cd, podczas, gdy Pb nie był uruchamiany. Natomiast Arnensen i Singh [1998] opisują wzrost rozpuszczalności Zn i spadek rozpuszczalności Cd i Ni.

Przytoczone tu przykładowe prace wskazują, że skutki stosowania nawozów organicznych do gleb zanieczyszczonych mogą być bardzo różne, a efekty mobilizacji bądź immobilizacji metali ciężkich uwarunkowane są właściwościami gleby i samych nawozów.

Biowęgiel

Biowęgiel to produkt uboczny termicznego przekształcania odpadów. Biowęgle powstają podczas pirolizy różnych materiałów organicznych, zwłaszcza odpadów roślinnych, odpadów rolniczych, osadów ściekowych itp. W ostatnich latach biowęgiel stał się przedmiotem zainteresowania naukowców w kontekście usuwania zanieczyszczeń z wód i powietrza, a także stabilizacji zanieczyszczeń w glebie. Ze względu na bardzo dobre właściwości sorpcyjne, zbliżone do węgla aktywnych, poprawę właściwości fizycznych gleb, a także bardzo wysoką zawartość węgla organicznego (około 90% w zależności od substratu [Yin i in. 2009]), biowęgle znalazły również zastosowanie w remediacji terenów zanieczyszczonych metalami ciężkimi [Beesley i in. 2010; Beesley i Marmiroli 2011; Jiang i in. 2012; Karami i in. 2011; Lu in. 2012].

Lu i in [2012] wyróżniają trzy podstawowe mechanizmy zatrzymywania metali ciężkich przez biowęgle na przykładzie ołowiu. Pierwszym z nich jest wymiana jonowa metali z kationami Ca^{2+} i Mg^{2+} oraz innymi kationami związanymi z biowęgłem, drugim - kompleksowanie metali przez grupy funkcyjne oraz wewnętrzne kompleksowanie przez grupy hydroksylowe, a trzecim - fizyczna adsorpcja oraz strącanie na powierzchni cząstek stałych biowęgla. Jiang i in. [2012] badali wpływ dodatku do gleb zanieczyszczonych biowęgli ze słomy ryżowej i dowiedli, że stężenie form miedzi i ołowiu podatnych na ekstrakcję 0,11M kwasem octowym w glebach z dodatkiem biowęgli było niższe o 19,7-100% dla Cu i 18,8-77,0% dla Pb niż w glebach kontrolnych. Dodatkowo aplikacja biowęgla spowodowało wzrost udziałów frakcji Cu, Pb i Cd trwale związanych w glebie.

Beesley i Marmiroli [2011] w oparciu o doświadczenia kolumnowe potwierdzili wysoką skuteczność sorpcji wodnorozpuszczalnych form Zn, Cd i As przez biowęgiel, z tym, że sorpcja As nie postępowała tak skutecznie, jak w sorpcja Cd i Zn. W innych badaniach Beesley i in. [2010] porównywali skuteczność sorpcji metali w glebach po aplikacji kompostu produkowanego z odpadów zielonych oraz biowęgla i udowodnili znacznie większą skuteczność sorpcji Zn i Cd przez biowęgiel, ale w przypadku gleb niezanieczyszczonych rosło istotnie stężenie rozpuszczalnych form Cu i As.

Karami i in. [2011] również porównywali efektywność immobilizacji metali ciężkich w glebach zanieczyszczonych przez kompost i biowęgiel i udowodnili, że biowęgiel wpływał na znaczącą redukcję stężeń ołowiu i miedzi w roztworach glebowych. Jednak nie przekładało się to na skuteczniejsze ograniczenie pobrania Pb przez życie, co autorzy tłumaczą niższą wartością pH gleby z dodatkiem biowęgla w porównaniu do gleby z kompostem.

Dość powszechnie uważa się, że biowęgle mogą mieć bardzo dobre zastosowanie w glebach silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi, choć w niektórych sytuacjach (zwłaszcza biowęgle produkowane z substratów zanieczyszczonych, takich jak osady ściekowe) mogą przyczyniać się do wzrostu stężeń mobilnych form metali w glebie.

Odczynniki ekstrahujące metale z gleb

Omawiając wpływ substancji organicznych na rozpuszczalność metali ciężkich w glebach warto krótko przedstawić odrębne zagadnienie, jakim jest zamierzone stosowanie kwasów organicznych i odczynników kompleksujących w celu dekontaminacji gleb – metodami wymywania *in situ*, ekstrakcji *ex-situ* bądź w warunkach popularnej w minionej dekadzie tzw. wspomaganiej fitoekstrakcji. Liczne prace poświęcono przydatności do tych zastosowań takich kwasów organicznych jak: kwas cytrynowy, kwas wersenowy (EDTA), czy kwas dietylenodiamino-dibursztynowy (EDDS) [Bassi i in. 2000; Karczewska i in. 2008; Luo i in. 2005; Wasay i in. 2001; Zuo i in. 2009].

Bassi i in. [2000] udowodnili, że kwas cytrynowy jest bardzo efektywnym ekstrahentem Cd, Cu, Zn i Pb. Wiele prac, w tym m.in. Zou i in. [2009] poświęcono badaniu skuteczności wymywania metali z gleb zanieczyszczonych roztworami EDTA, uważanego za klasyczny środek kompleksujący, najbardziej przydatny do oczyszczania gleb z metali. Autorzy potwierdzili przydatność EDTA do ekstrakcji As, Cd, Cu, Pb i Zn. Skuteczność ekstrakcji metali ciężkich malała wraz ze wzrostem pH.

Luo i in. [2005] wykazywali, że EDTA oraz EDDS są skutecznymi odczynnikami do wspomaganiej fitoekstrakcji metali ciężkich. Jednak Karczewska i in. [2008] w podobnych badaniach nad wspomaganą fitoekstrakcją metali ciężkich z wykorzystaniem EDTA i EDDS, analizowali przede wszystkim skutki uboczne tej metody i poddali ocenie zagrożenie środowiskowe związane z niekontrolowanym wymywaniem metali z gleby. Autorzy stwierdzili, że zastosowanie EDTA, niepodatnego na biodegradację, powoduje trwałe wzrost rozpuszczalności metali w glebach. Z kolei biodegradowalny EDDS nie zwiększa fitoprzyzwajalności metali w pożądanym stopniu. Autorzy podkreślają, że metoda wspomaganiej fitoeks-

trakcji zawsze stanowi bardzo duże zagrożenie dla środowiska związane z możliwością wymywania metali w głąb profilu glebowego, dlatego nie powinna być rekomendowana.

Należy jednak zaznaczyć, że EDTA i EDDS mogą być wykorzystywane skutecznie w technicznych metodach dekontaminacji gleb *ex-situ* dzięki wykorzystaniu dużej zdolności do kompleksowania metali ciężkich, a zwłaszcza Cu, Pb i Zn.

WPLYW ŚCIOŁEK LEŚNYCH NA ROZPUSZCZALNOŚĆ METALI W GLEBACH ZANIECZYSZCZONYCH

Dodatkowe zagrożenie związane ze wzrostem rozpuszczalności metali ciężkich w glebach terenów zanieczyszczonych może wynikać z oddziaływania na nie materii organicznej pochodzącej ze ściółek na obszarach poddanych remediacji i z terenów zalesionych. Dekompozycja ściółki może prowadzić do uwalniania niskocząsteczkowych kwasów organicznych zdolnych do kompleksowania metali i ich ługowania w głąb profilu glebowego. Mikrobiologiczne przemiany ściółek leśnych mogą powodować także zakwaszenie środowiska, co dodatkowo sprzyja zwiększeniu rozpuszczalności metali ciężkich w glebach.

König i in. [1986] badali gleby leśne i stwierdzili, że Al, Fe oraz Pb są kompleksowane selektywnie przez wysokocząsteczkowe substancje humusowe, a kompleksy te ulegają sorpcji na cząstkach fazy stałej gleby. Szczególnie duże powinowactwo do substancji organicznej wykazuje miedź, natomiast Mn, Zn i Cd charakteryzują się znacznie mniejszym powinowactwem do substancji organicznej. Bergkvist [1986, 1987] twierdzi, że ruchliwość i rozpuszczalność Fe, Al, Pb oraz Cu w glebach leśnych jest uwarunkowana przede wszystkim tworzeniem rozpuszczalnych połączeń organicznych, natomiast mobilność Mn, Zn i Cd związana jest z wartością pH gleby. Badania Smal i Misztala [1996] potwierdzają natomiast, że o zwiększonej ruchliwości metali ciężkich w glebach leśnych (w porównaniu do gleb niezalesionych) decyduje przede wszystkim wyższe stężenie węgla rozpuszczalnego DOC. Należy podkreślić, że skład ściółek leśnych jest zróżnicowany w zależności od rodzaju drzewostanu. Hongve i in. [2000] badali ściółki spod 5 różnych gatunków drzew, a skład kwasów organicznych oraz stężenie węgla rozpuszczalnego znacznie się różniły, co niewątpliwie może wpływać na zróżnicowanie stopnia mobilizacji metali w glebach leśnych.

Medyńska i Kabała [2010] badali rozpuszczalność metali ciężkich w próchnicach leśnych na obszarach zanieczyszczonych emisjami hutniczymi i stwierdzili, że w warunkach wysokich wartości pH ściółek, wynikających z alkalicznego charakteru pyłów hutniczych, miedź i cynk występują w formach relatywnie trwałych, nie ulegając rozpuszczeniu. Jednak ekstrakcja ściółek 0,11M kwasem octowym spowodowała uwalnianie dużych ilości Cu (do 677 mg kg⁻¹) oraz Zn (do

1116 mg kg⁻¹). Autorzy stwierdzili zatem, że wysokie koncentracje metali w tych ściółkach stanowią potencjalne źródło zagrożenia środowiskowego związane z ich możliwym uruchomieniem. Kabała i in. [2014] badali także stężenie Cu i Zn w ekstraktach wodnych ściółek leśnych oraz w rzeczywistych roztworach glebowych pozyskiwanych próbnikami MacroRhizon z tego obszaru i stwierdzili, że rozpuszczalność metali wynikająca z dekompozycji ściółek wykazuje zmiany sezonowe, a z reguły stężenie metali w roztworach koreluje ze stężeniem DOC i przyjmuje najwyższe wartości w maju i czerwcu. Autorzy potwierdzili również, że stężenia Cu w roztworach glebowych były silniej skorelowane ze stężeniami DOC w roztworach, a stężenia Pb i Zn zależały przede wszystkim od pH roztworów.

Podsumowując, można stwierdzić, że rozpuszczalność metali ciężkich w glebach zalesionych zależy nie tylko od całkowitych zawartości metali w glebie, ale także od wielu czynników środowiskowych, do których należą m.in. pH gleby, skład substancji organicznej gleby, a zwłaszcza zawartość niskocząsteczkowej substancji organicznej oraz dopływ takiej substancji z różnych źródeł, w tym z rozkładu ściółki.

WNIOSKI

Głównym celem stosowania dodatków organicznych w remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi jest immobilizacja metali, która zachodzi dzięki mechanizmom sorpcji wymiennej i kompleksowania, często w połączeniu z sorpcją chemiczną. Rośliny wprowadzane na obszary zanieczyszczone pełnią dodatkowo rolę fitostabilizacyjną.

Introdukcja materii organicznej może jednak nieść za sobą efekty uboczne polegające na zwiększeniu rozpuszczalności metali ciężkich – głównie w wyniku modyfikacji pH oraz kompleksowania bądź chelatowania metali przez niskocząsteczkowe związki organiczne.

Wydaje się, że stosowanie węgla brunatnego do gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi jest uzasadnione wtedy, gdy gleby te mają obojętny lub alkaliczny odczyn, bądź gdy węgiel jest wzbogacony alkalicznymi dodatkami. Zastosowanie kompostów w remediacji gleb zanieczyszczonych może stanowić dobre rozwiązanie pod warunkiem, że komposty są dojrzałe i zawierają małą ilość niskocząsteczkowych frakcji organicznych. Ponadto wskazanie do ich aplikacji stanowi lekko kwaśny odczyn gleb. Do remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi nie powinno się stosować niestabilizowanych osadów ściekowych i nawozów organicznych - ze względu na możliwość kompleksowania i chelatowania metali przez niskocząsteczkową substancję organiczną, w którą są one z reguły bogate. Ze względu na bardzo dobre właściwości sorpcyjne biowęgla oraz zwykle znikome zawartości rozpuszczalnej substancji organicznej, jego

stosowanie może stanowić korzystny element remediacji. Wskazane jest jednak każdorazowo prowadzenie szczegółowych badań poprzedzających aplikację bio-węgla, w związku z możliwą introdukcją do gleb dodatkowej puli zanieczyszczeń, których ilość i właściwości zależą od rodzaju substratów, z których jest on produkowany.

Bardzo ważnymi procesami, które mogą prowadzić do wzrostu rozpuszczalności metali w glebach zanieczyszczonych, na terenach poddanych remediacji i zalesionych, są interakcje metali ciężkich ze składnikami materii organicznej uwalnianej w wyniku dekompozycji ściółek leśnych.

Przedstawiona problematyka, choć stanowiła dotychczas przedmiot wielu badań, nie została w pełni rozpoznana. Szczególnie ważne jest poznanie mechanizmów i warunków uruchamiania metali z gleb o różnych właściwościach, w różnych warunkach odczynu, przez niskocząsteczkowe składniki materii organicznej. Wskazane jest prowadzenie dalszych badań w tym kierunku.

LITERATURA

1. ARNESEN, AKM.; SINGH, BR.; 1998. Plant uptake and DTPA- extractability of Cd, Cu, Ni and Zn in a Norwegian alum shale soil as affected by previous addition of dairy and pig manures and peat. *Canadian Journal of Soil Science*, 78(3), 531-539.
2. BARAN, S., WOJCIKOWSKA-KAPUSTA, A., ZUKOWSKA, G.; 2009. Wpływ osadu ściekowego i wełny mineralnej Grodan stosowanych do rekultywacji gleb silnie zakwaszonych na zawartość form ołowiu i niklu. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 535, 23-30.
3. BASSI, R.; PRASHER, SO.; SIMPSON, BK.; 2000. Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environmental Progress*, 19(4), 275-282.
4. BEESLEY, L.; MARMIROLI, M.; 2011. The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution*, 159(2), 474-480.
5. BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, JL.; 2010. Effects of biochar and greenwaste compost amendments on mobility, bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. *Environmental Pollution*, 158(6), 2282-2287.
6. BERGKVIST, B.; 1986. Leaching of metals from a spruce forest soil as influenced by experimental acidification. In *Acidic precipitation (pp. 1955-1970)*. Springer Netherlands.
7. BERGKVIST, BO.; 1987. Soil solution chemistry and metal budgets of spruce forest ecosystems in S. Sweden. *Water, Air, and Soil Pollution*, 33(1-2), 131-154.

8. BOLAN, N.; KUNHIKRISHNAN, A.; THANGARAJAN, R.; KUMPIENE, J.; PARK, J.; MAKINO, T.; SCHECKEL, K.; 2014. Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?. *Journal of Hazardous Materials*, 266, 141-166.
9. BRADL, H.; (ed.) 2005: *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation*, Vol.6. Academic Press.
10. BROWN, R.; 2009. Biochar production technology. *Biochar for environmental management: Science and Technology*, 127-146.
11. 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. *Science of the Total Environment* (złożony do druku).
12. 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. *International Journal of Phytoremediation* 18(8), 846-853.
13. CZEKAŁA, J., MOCEK, A., OW CZARZAK, W.; 2012. Działanie wieloletniego nawożenia osadami ściekowymi na zawartość form rozpuszczalnych cynku i miedzi w glebie. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Rolnictwo*, 103, 43-50.
14. DROZD, J.; 2003. The risk and benefits associated with utilizing composts from municipal solid waste (MSW) in agriculture. W: *Innovative soil- plant systems for sustainable agricultural practices*. OECD, Paris, 211-226.
15. FARRELL, M.; JONES, D.L.; 2010. Use of composts in the remediation of heavy metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 575-582.
16. FARRELL, M.; PERKINS, WT.; HOBBS, PJ.; GRIFFITH, GW.; JONES, DL.; 2010. Migration of heavy metals in soil as influenced by compost amendments. *Environmental Pollution*, 158(1), 55-64.
17. FEIGL, V., UZINGER, N., GRUIZ, K., MEGGYES, T.; 2009. Chemical stabilization of toxic metals in soil microcosms. *Land Contamination & Reclamation*, 17(3/4), 483-494.
18. FUENTES, A.; LLORENS, M.; SAEZ, J.; AGUILAR, MI.; PÉREZ-MARÍN, AB.; ORTUÑO, JF.; MESEGUER, VF.; 2006. Ecotoxicity, phytotoxicity and extractability of heavy metals from different stabilised sewage sludges. *Environmental Pollution*, 143(2), 355-360.
19. GAWDZIK, J.; GAWDZIK, B.; 2012. Mobility of heavy metals in municipal sewage sludge from different throughput sewage treatment plants. *Polish Journal of Environmental Studies*, 21(6), 1603-1611.
20. GONDEK, K.; 2006. Zawartość różnych form metali ciężkich w osadach ściekowych i kompostach. *Acta Agrophysica*, 8(4), 825-838.
21. GREINERT, A., DRAB, M., WECLEWSKI, S.; 2009. Ryzyko

- chemicznego zanieczyszczenia gleb nawożonych osadami ściekowymi. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 537, 135-144.
22. GUL, S.; NAZ, A.; FAREED, I.; IRSHAD, M.; 2015. Reducing heavy metals extraction from contaminated soils using organic and inorganic amendments-a review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 24(3), 1423-1426.
 23. HE, M.M.; TIAN, G.M.; LIANG, X.Q. 2009. Phytotoxicity and speciation of copper, zinc and lead during the aerobic composting of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2), 671-677.
 24. HONGVE, D.; VAN HEES, PAW.; LUNDSTRÖM, US.; 2000. Dissolved components in precipitation water percolated through forest litter. *European Journal of Soil Science*, 51(4), 667-677.
 25. ISKANDAR, IK.; 2000: *Environmental Restoration of Metals-Contaminated Soils* - CRC Press.
 26. JAKUBUS, M.; 2010. Zmiany specjacji i bioprzyswajalności mikroelementów podczas kompostowania osadów ściekowych z różnymi bioodpadami. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego w Poznaniu.
 27. PATORCZYK-PYTLIK B.; 2006. Przydatność metody BCR do oceny mobilności cynku w osadzie ściekowym kompostowanym różnymi metodami. Cz. I Wpływ metody kompostowania oraz czasu na zmiany formy chemicznej cynku w kompostowanej masie. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 512:449- 455.
 28. JANOŠ, P., VÁVROVÁ, J., HERZOGOVÁ, L., & PILAŘOVÁ, V.; 2010. Effects of inorganic and organic amendments on the mobility (leachability) of heavy metals in contaminated soil: a sequential extraction study. *Geoderma*, 159(3), 335-341.
 29. JAPENGA, J.; DALENBERG, JW.; WIERSMA, D.; SCHELTENS, SD.; HESTERBERG, D.; SALOMONS, W.; 1992. Effect of liquid animal manure application on the solubilization of heavy metals from soil. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 46(1-3), 25-39.
 30. JIANG, J.; XU, RK.; JIANG, TY.; LI, Z.; 2012. Immobilization of Cu (II), Pb (II) and Cd (II) by the addition of rice straw derived biochar to a simulated polluted Ultisol. *Journal of Hazardous Materials*, 229, 145-150.
 31. 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. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(4), 573-584.
 32. KABATA-PENDIAS, A.; 2010. *Trace elements in soils and plants*. CRC Press.
 33. KALEMBASA, D., MALINOWSKA, E.; 2007. Zmiany zawartości metali ciężkich w *Miscanthus sacchariflorus* (Maxim.) Hack. pod wpływem

- nawożenia osadem ściekowym. *Łąkarstwo w Polsce*, 10, 99-110.
34. KALEMBASA, D., PAKUŁA, K.; 2009. Heavy metal fractions in soils fertilized with sewage sludge. *Environment Protection Engineering*, 35(2), 157-164.
 35. KALEMBASA, S.; FENGLER, S.; 2004. Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce.
 36. KARAMI, N.; CLEMENTE, R.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; LEPP, N.W.; BEESLEY, L.; 2011. Efficiency of green waste compost and biochar soil amendments for reducing lead and copper mobility and uptake to ryegrass. *Journal of Hazardous Materials*, 191(1), 41-48.
 37. KARCZEWSKA A.; SPIAK Z.; KABAŁA C.; GAŁKA B.; SZOPKA K.; JEZIEŃSKI P.; KOCAN K.; 2008. Ocena możliwości zastosowania metody wspomaganiej fitoekstrakcji do rekultywacji gleb zanieczyszczonych emisjami hutniczymi. Wydawnictwo Zante Wrocław.
 38. KARCZEWSKA, A.; 2002. Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi-formy i rozpuszczalność. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Rozprawy*, (184), 1-159.
 39. 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.
 40. KARCZEWSKA, A.; GERSZTYN, L.; GAŁKA, B.; 2012. Wpływ dodatku osadów ściekowych o różnych właściwościach na udział rozpuszczalnych form miedzi w glebach zanieczyszczonych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 51, 53-61.
 41. KHAN, M.J.; JONES, D.L.; 2009. Effect of composts, lime and diammonium phosphate on the phytoavailability of heavy metals in a copper mine tailing soil. *Pedosphere*, 19(5), 631-641.
 42. KÖNIG, N.; BACCINI, P.; ULRICH, B.; 1986. The influence of organic-matter in the translocation of metals between soil and soil solution of an acid forest soil. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 149(1), 68-82.
 43. KRZYWY-GAWROŃSKA, E., KRZYWY, E., WOŁOSZYK, C., KRZYWY, I.; 2009. Zmiany zawartości form całkowitych i rozpuszczalnych w 0,5 M HCl miedzi, manganu i cynku w kompostach z komunalnego osadu ściekowego w okresie ich rozkładu. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 542(2), 753-759.
 44. KRZYŻAK, J., LANE, T., CZERWIŃSKA, A.; 2006. The potential use of *Festuca* cultivars and lignite for phytostabilization of heavy metal polluted soils. In *Chemicals as Intentional and Accidental Global Environmental Threats* (pp. 367-374). Springer Netherlands.
 45. KWIATKOWSKA, J.; 2007. Ocena możliwości wykorzystania węgla

- brunatnego jako efektywnego źródła materii organicznej w gruntach przekształconych antropogenicznie. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 10(1), 71-85
46. LI, Z.; SHUMAN, LM.;(1997. Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract. I. Leaching in soil columns. *Environmental Pollution*, 95(2), 219-226.
 47. Lu, H., Zhang, W., Yang, Y., Huang, X., Wang, S., & Qiu, R. (2012). Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water research*, 46(3), 854-862.
 48. LUO, C.; SHEN, Z.; LI, X.; 2005. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS. *Chemosphere*, 59(1), 1-11.
 49. MCBRIDE, MB.; 1989. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. In *Advances in soil science* (pp. 1-56). Springer New York.
 50. MCBRIDE, MB.; 1994. *Environmental chemistry of soils*. Oxford University Press.
 51. MCBRIDE, MB.; 2003. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks?. *Advances in Environmental Research*, 8(1), 5-19.
 52. MCBRIDE, MB.; MARTINEZ, CE.; TOPP, E.; EVANS, L.; 2000. Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years after no-till sludge application. *Soil Science*, 165(8), 646-656.
 53. MACKOWIAK, C., IGRAS, J.; 2005. Skład chemiczny osadów ściekowych i odpadów przemysłu spożywczego o znaczeniu nawozowym. *Inżynieria Ekologiczna*, 10, 70-77.
 54. MEDYŃSKA, A.; KABAŁA, C.; 2010. Heavy metals concentration and extractability in forest litters in the area impacted by copper smelter near Legnica. *Ecological Chemistry and Engineering. A*, 17(8), 981-989.
 55. MOTOWICKA-TERELAK, T.; TERELAK, H.; MACIEJEWSKA, A.; 1998. Przydatność 'Rekultera'w detoksykacji chemicznego skażenia gleb. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*, 455, 123-131.
 56. NAVARRO, A.; 2012. Effect of sludge amendment on remediation of metal contaminated soils. *Minerals*, 2(4), 473-492.
 57. 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. *Journal of Hazardous Materials* 185(2):549-574.
 58. PATORCZYK-PYTLIK, B.; 2001. Agrochemiczna ocena różnych sposobów przygotowania kompostów z osadu ściekowego. *Zeszyty Naukowe Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Rozprawy*, 175.
 59. PLANQUART, P.; BONIN, G.; PRONE, A.; MASSIANI, C.; 1999. DISTRIBUTION, MOVEMENT AND PLANT availability of trace metals in soils amended with sewage sludge composts: application to low metal

- loadings. *Science of the Total Environment*, 241(1), 161-179.
60. RICHARDS, BK.; STEENHUIS, TS.; PEVERLY, JH.; MCBRIDE, MB.; 2000. Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading. *Environmental Pollution*, 109(2), 327-346.
 61. SENESI, N.; 1992. *Metal-Humic Substances Complexes in the Environment. Biogeochemistry of Trace Metals*, Lewis Publ., Boca RATON, USA, 429.
 62. SHAO, ZH.; HE, PJ.; ZHANG, DQ.; SHAO, LM.; 2009. Characterization of water-extractable organic matter during the biostabilization of municipal solid waste. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2), 1191-1197.
 63. SINGH, RP.; AGRAWAL, M.; 2007. Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants. *Chemosphere*, 67(11), 2229-2240.
 64. SINGH, RP.; AGRAWAL, M.; 2010a. Effect of different sewage sludge applications on growth and yield of *Vigna radiata* L. field crop: Metal uptake by plant. *Ecological Engineering*, 36(7), 969-972.
 65. SINGH, RP.; AGRAWAL, M.; 2010b. Variations in heavy metal accumulation, growth and yield of rice plants grown at different sewage sludge amendment rates. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 73(4), 632-641.
 66. SKŁODOWSKI, P.; MACIEJEWSKA, A.; KWIATKOWSKA, J.; 2006. The effect of organic matter from brown coal on bioavailability of heavy metals in contaminated soils. In: *Soil and water pollution. Monitoring, protection and remediation* (pp. 299-307). Springer Netherlands.
 67. SMAL, H.; MISZTAL, M.; 1996. Soil solution chemistry in the profiles of forest and arable light textured soils, SE Poland. *Applied Geochemistry*, 11(1), 81-85.
 68. SPOSITO, G.; LUND, LJ.; CHANG, AC.; 1982. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Science Society of America Journal*, 46(2), 260-264.
 69. SPYCHALSKI, W.; DRZYMAŁA, S.; 2010. Impact of the 'Ekolator' preparation on the some soil properties and chemical composition of soil solutions in the emission zone of the Głogów copper foundry. *Journal of Research and Applications in Agricultural Engineering*, 55(4), 113-116.
 70. SU, D. C.; WONG, JWC.; 2004. Chemical speciation and phytoavailability of Zn, Cu, Ni and Cd in soil amended with fly ash-stabilized sewage sludge. *Environment International*, 29(7), 895-900.
 71. THEODORATOS, P.; MOIROU, A.; XENIDIS, A.; PASPALIARIS, I.; 2000. The use of municipal sewage sludge for the stabilization of soil contaminated by mining activities. *Journal of Hazardous Materials*, 77(1), 177-191.

72. TSANG, DC., OLDS, WE., WEBER, PA., YIP, AC.; 2013. Soil stabilisation using AMD sludge, compost and lignite: TCLP leachability and continuous acid leaching. *Chemosphere*, 93(11), 2839-2847.
73. USTAWA 2014. Ustawa z dnia 11 lipca 2014 r. o zmianie ustawy – Prawo ochrony środowiska oraz niektórych innych ustaw. Dz. U. 2014.0.1101.
74. WALKER, DJ.; CLEMENTE, R.; BERNAL, MP.; 2004. Contrasting effects of manure and compost on soil pH, heavy metal availability and growth of *Chenopodium album* L. in a soil contaminated by pyritic mine waste. *Chemosphere*, 57(3), 215-224.
75. WALTER, I.; CUEVAS, G.; 1999. Chemical fractionation of heavy metals in a soil amended with repeated sewage sludge application. *Science of the Total Environment*, 226(2), 113-119.
76. WALTER, I.; MARTINEZ, F.; CALA, V.; 2006. Heavy metal speciation and phytotoxic effects of three representative sewage sludges for agricultural uses. *Environmental Pollution*, 139(3), 507-514.
77. WANG, X.; CHEN, T., GE, Y.; JIA, Y.; 2008. Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors. *Journal of Hazardous Materials*, 160(2), 554-558.
78. WASAY, SA.; BARRINGTON, S.; TOKUNAGA, S.; 2001. Organic acids for the in situ remediation of soils polluted by heavy metals: soil flushing in columns. *Water, Air, and Soil Pollution*, 127(1-4), 301-314.
79. WEBER J., KARCZEWSKA A., DROZD J., LICZNAK M., LICZNAK S., JAMROZ E., KOCOWICZ A.; 2007: Agricultural and ecological aspects of sandy soil fertility as affected by the application of composts produced from municipal solid wastes. *Soil Biology and Biochemistry*, 39, 6, 1294-1302
80. 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.
81. XUE, H.; SIGG, L.; 1999. Comparison of the complexation of Cu and Cd by humic or fulvic acids and by ligands observed in lake waters. *Aquatic Geochemistry*, 5(4), 313-335.
82. YIN CHAN, K.; XU, Z.; 2009. Biochar: nutrient properties and their enhancement. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), *Biochar for Environmental Management*. Earthscan, U.S.A., 13-29.
83. ZMORA-NAHUM, S., MARKOVITCH, O., TARCHITZKY, J., CHEN, Y.; 2005. Dissolved organic carbon (DOC) as a parameter of compost maturity. *Soil Biology and Biochemistry*, 37(11), 2109-2116.
84. ZOU, Z.; QIU, R.; ZHANG, W.; DONG, H.; ZHAO, Z.; ZHANG, T.; WEI, X., CAI, X.; 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environmental Pollution*, 157(1), 229-236.

**INFLUENCE OF ORGANIC MATTER ON THE SOLUBILITY
OF HEAVY METALS IN CONTAMINATED SOILS
– A REVIEW OF LITERATURE**

S u m m a r y

The article presents a critical review of literature focused on the influence of organic matter on the changes in solubility of heavy metals in contaminated soils. Various kinds of organic matter are commonly used in remediation processes in order to increase soil sorption capacity and to immobilize heavy metals. Several papers reported, however, unwished-for effects of those measures, that involved an increase in the solubility of metals caused by application of organic amendments, including brown coal (lignite), organic fertilizers, sewage sludge, composts, and biochar. This review focuses particularly on such effects. Additionally, the hazards associated with formation and decomposition of forest litter in degraded areas after their forestation, have also been discussed.

Key words: copper, mobilization, immobilization, brown coal (lignite), organic fertilizer, sewage sludge, compost, biochar, forest litter, dissolved organic carbon