

Imię i nazwisko autora rozprawy: Marzena Szczygłowska
Dyscyplina naukowa: Nauki chemiczne/chemia

ROZPRAWA DOKTORSKA

Tytuł rozprawy w języku polskim:

**Zbadanie możliwości kapusty białej
(*Brassica oleracea* L. var. *capitata* f. *alba*)
w procesie fitoekstrakcyjnym wybranych
jonów metali ciężkich (Zn, Cd, Cu, Pb oraz Hg) z gleby**

Tytuł rozprawy w języku angielskim:

**Research on the capability of white cabbage
(*Brassica oleracea* L. var. *capitata* f. *alba*)
in the process phytoextraction of selected
heavy metal ions (Zn, Cd, Cu, Pb and Hg) from the soil**

Promotor:
Prof. dr hab. inż. Piotr Konieczka

Podpis

*Składam serdeczne podziękowania Mojemu promotorowi Panu
prof. dr hab. inż. **PIOTROWI KONIECZE**
za poświęcony czas, przekazaną wiedzę, pomoc i cierpliwość*

*Dziękuję również
Panu prof. dr hab. inż. **Jackowi Namieśnikowi**
za życzliwość oraz umożliwienie realizacji niniejszej pracy*

*Panu prof. dr hab. inż. **Janowi Mazerskiemu**
za poświęcony czas i cenne uwagi*

*Panu dr hab. inż. **Jackowi Antonkiewiczowi**
za poświęcony czas, cenne uwagi oraz za miłą atmosferę pracy podczas realizacji
projektu AGROBIOKAP*

*Pani dr hab. inż. **Agnieszce Bartoszek**
Pani dr inż. **Barbarze Kusznerewicz**
Pani dr hab. inż. **Renacie Bączek – Kwincie**
za niezwykle życzliwą współpracę podczas realizacji projektu AGROBIOKAP*

***Pracownikom, Koleżankom i Kolegom**
z **Katedry Chemii Analitycznej**
za inspirujące naukowe dyskusje oraz stworzenie milej atmosfery pracy*

*Szczególnie dziękuję
Mężowi Piotrowi, córeczce Lenie
oraz **Rodzinie i Przyjaciółom**
za nieustającą wiarę we mnie,
za cierpliwość, szczerą troskę
oraz za wszystkie dobre życzenia i motywowanie mnie do pracy*

Spis treści

Spis skrótów i akronimów	5
Wprowadzenie	7
I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	8
1. Źródła metali ciężkich w glebie oraz ich wpływ na środowisko	8
2. Akty prawne, wytyczne dotyczące oceny stopnia zanieczyszczenia gleb przez metale ciężkie ...	10
3. Charakterystyka wybranych parametrów fizykochemicznych decydujących o ruchliwości jonów metali ciężkich w glebie	13
4. Technologie remediacyjne gleb zanieczyszczonych przez metale ciężkie.....	16
5. Fitoremediacja jako dogodny sposób oczyszczania gleby z metali ciężkich	23
5.1 Charakterystyka technik fitoremediacyjnych	25
5.1.1 Fitoekstrakcja.....	26
5.1.2 Fitostabilizacja	27
5.1.3 Fitodegradacja.....	29
5.1.4 Rizofiltracja	29
5.1.5 Fitoodparowanie	30
5.2 Rośliny wykorzystywane w procesach fitoremediacji	31
5.2.1 Kapusta biała i jej potencjał w procesie fitoremediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi.....	35
5.3 Mechanizm pobierania metali ciężkich przez rośliny	38
5.4 Mechanizmy przystosowania roślin do wysokich poziomów stężeń metali w podłożu	42
5.4 Parametry wykorzystywane do oceny wydajności procesu fitoekstrakcji	43
5.5 Zalety i ograniczenia technologii fitoremediacyjnych	44
6. Informacje literaturowe o wybranych metodach analitycznych służących do oznaczania metali ciężkich w próbkach środowiskowych	45
6.1 Atomowa spektrometria absorpcyjna	46
6.2 Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej	47
6.3 Spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie	48
7. Opis założeń projektu AGROBIOKAP	48
II. CEL I ZAKRES PRACY	50
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	52
1. Odczynniki i aparatura.....	52
1.1 Odczynniki i wzorce	52

1.2	Aparatura i sprzęt laboratoryjny	53
2.	Charakterystyka analizowanych próbek	54
2.1	Uprawa wazonowa	54
2.2	Uprawa polowa.....	57
2.3	Uprawa polowa z dodatkiem związków chelatujących.....	59
3.	Procedury analityczne.....	59
3.1	Przygotowanie próbek do analizy.....	60
3.1.1	Przygotowanie próbek gleb i kapust do analizy	60
3.2	Etapy oznaczeń końcowych.....	62
3.2.1	Przygotowanie roztworów wzorcowych.....	62
3.2.2	Oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich w próbkach środowiskowych.....	63
3.2.2.1	Oznaczenie zawartości Zn i Cd (wysokie stężenia) w próbkach gleb i kapust z wykorzystaniem techniki F - AAS	63
3.2.2.2	Oznaczenie zawartości Cu, Pb i Cd (niskie stężenia) w próbkach gleb i kapust z wykorzystaniem techniki GF - AAS	63
3.2.2.3	Oznaczenie zawartości Hg w próbkach gleb i kapust z wykorzystaniem techniki CV - AAS.....	64
3.2.3	Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych	65
3.2.3.1	Liniowość.....	65
3.2.3.2	Granica wykrywalności oznaczalności	66
3.2.3.3	Zakres pomiarowy.....	68
3.2.3.4	Powtarzalność	68
3.2.3.5	Poprawność	69
3.2.4	Niepewność wyniku oznaczenia.....	70
4.	Wybór optymalnej odmiany kapusty głowiastej do fitoremediacji gleby zanieczyszczonej przez metale ciężkie	73
4.1	Uprawa kapusty głowiastej prowadzona w warunkach kontrolowanych w sezonach wegetacyjnych lat 2010 i 2011	74
4.1.1	Współczynniki przenoszenia (WP) jonów cynku, kadmu oraz miedzi	74
4.1.2	Współczynniki bioakumulacji (WB) jonów cynku, kadmu oraz miedzi.....	75
4.2	Uprawa kapusty głowiastej w warunkach polowych w sezonach wegetacyjnych 2010 i 2011	78
4.2.1	Współczynniki przenoszenia (WP) jonów cynku, kadmu oraz miedzi	78
4.2.2	Współczynniki bioakumulacji (WB) jonów cynku, kadmu oraz miedzi.....	79

4.3	Uzasadnienie wyboru odpowiedniej odmiany kapusty głowiastej pochodzącej z upraw prowadzonych w warunkach kontrolowanych oraz polowych w sezonach wegetacyjnych lat 2010 -2011	82
5.	Potwierdzenie zasadności wykorzystania kapusty białej, odmiany Kamienna Głowa na fitoremediatora gleb skażonych	87
5.1	Uprawa kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa w warunkach kontrolowanych w sezonie wegetacyjnym roku 2012	88
5.1.1	Współczynniki przenoszenia (WP) jonów cynku, kadmu oraz miedzi	88
5.1.2	Współczynniki bioakumulacji jonów cynku, kadmu oraz miedzi	89
5.2	Uprawa kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa w warunkach polowych w sezonie wegetacyjnym roku 2012	95
5.2.1	Współczynniki przenoszenia (WP) jonów cynku, kadmu i miedzi	95
5.2.2	Współczynniki bioakumulacji jonów cynku, kadmu oraz miedzi	96
5.3	Współczynniki wynosu jonów cynku, kadmu oraz miedzi (WW) wyznaczone dla próbek kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa pochodzącej z kontrolowanych upraw wazonowych oraz upraw polowych	97
6.	Zastosowanie związków chelatujących – EDDS i CA do zwiększenia pobierania jonów cynku, kadmu i miedzi przez kapustę odmiany Kamienna Głowa uprawianej w warunkach polowych na glebie zlokalizowanej w Krakowie	101
7.	Próba określenia odpowiedzi fizjologicznej kapusty odmiany Kamienna Głowa wobec obecnych w glebie jonów cynku i kadmu	104
8.	Próba określenia zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi gleby a zawartością jonów metali ciężkich w poszczególnych częściach kapusty	106
8.1	Uprawa wazonowa	108
8.2	Uprawa polowa	110
8.3	Wnioski	113
9.	Podsumowanie	114
	Streszczenie	118
	Abstract	119
	Literatura	121
	Dorobek naukowy	128
	Załączniki	132

Spis skrótów i akronimów

SKRÓT/AKRONIM	NAZWA ANGLOJEZYCZNA	NAZWA POLSKOJEZYCZNA
AAS	Atomic Absorption Spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna
ANOVA	Analysis of Variance	Analiza wariancji
BTEX	Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes	Benzen, Toluen, Etylobenzen, Ksylene
CA	Citric Acid	Kwas cytrynowy
CV	Coefficient of Variation	Współczynnik zmienności
CV - AAS	Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem zimnych par
EDDS	Ethylenediamine-N,N'- Disuccinic Acid	Kwas etylenodiaminodibursztynowy
EDL	Electrodeless Discharge Lamp	Lampa z wyładowaniem bezelektrodowym
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic Acid	Kwas etylenodiaminotetraoctowy
EGTA	Ethylene Glycol Tetraacetic Acid	Kwas etylenoglikol - O - O'-bis (2 - aminoetyl) - N,N,N',N' tetraoctowy
ET - AAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją elektrotermiczną
<i>ex - situ</i>	<i>Łac. ex - situ</i>	Poza miejscem
F - AAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w płomieniu
GF - AAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym
GSH	Glutathione	Glutation
HCL	Hollow Cathode Lamp	Lampa z katodą wnękową
HG - AAS	Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry	Atomowa spektrometria absorpcyjna z generowaniem wodoroków
ICP - MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	Spektrometria mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie
ICP - OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry	Spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie
IDL	Instrument Detection Limit	Granica wykrywalności kalibrowanego przyrządu pomiarowego
<i>in - situ</i>	<i>Łac. in situ</i>	Na miejscu
IQL	Instrumental Quantification Limit	Granica oznaczalności kalibrowanego przyrządu pomiarowego
IUNG		Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa
Kh	Hydrolytic Acidity	Kwasowość hydrolytyczna
K _{ow}	The ratio of a chemical's concentration in the octanol phase to its concentration in the aqueous phase of a two-phase octanol/water system	Współczynnik podziału oktanol - woda

MDL	Method Detection Limit	Granica wykrywalności procedury analitycznej
MQL	Method Quantification Limit	Granica oznaczalności procedury analitycznej
MT	Metallothionein	Metalotioneiny
MTBE	Methyl Tertiary Butyl Ether	Eter tertbutylowometylowy
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
PC	Phytochelation	Fitochelatyny
PCB	Polychlorinated Biphenyls	Polichlorowane bifenyle
pH (H ₂ O)	Active Acidity	Kwasowość czynna
pH (KCl)	Exchangeable Acidity (1 mol KCl/dm ³)	Kwasowość wymienna (1 mol KCl/dm ³)
ppb	Parts per Billion	Części na miliard
ppm	Parts per Milion	Części na milion
R	Pearson's Correlation Coefficient	Współczynnik korelacji liniowej Pearsona
RSD	Relative Standard Deviation	Względne odchylenie standardowe
S	Sum of Alkaline Cations	Suma kationów zasadowych
SD	Standard Deviation	Odchylenie standardowe
T	Cation Exchange Capacity	Pojemność sorpcyjna
V	Degree of Base Saturation	Stopień nasycenia gleby przez związki o charakterze zasadowym
WB	Bioconcentration Factor	Współczynnik bioakumulacji
WP	Translocation Factor	Współczynnik przenoszenia
WW	Output of Metals	Wynos metali

Wprowadzenie

Gwałtowny postęp technologiczny ostatnich dekad przyczynił się nie tylko do istotnych, i w przeważającej mierze pozytywnych zmian w różnych dziedzinach działalności człowieka, lecz spowodował również zagrożenie związane z zanieczyszczeniem poszczególnych elementów środowiska. Lista potencjalnych zagrożeń dla środowiska i zdrowia człowieka zwiększyła się na przełomie ostatnich dziesięcioleci, a jako główne z nich można wymienić: ditlenek i tlenek węgla, metale ciężkie, węglowodory, pestycydy, anality należące do tzw. trwałych związków organicznych, substancje promieniotwórcze.

W przeciwieństwie do innych ksenobiotyków (np. organicznych), metale stanowią bardzo trwałe i trudne do zneutralizowania zanieczyszczenia. Po wprowadzeniu do środowiska glebowego pozostają tam przez długi czas w formie niezmięnionej.

Zagrożenia, jakie niesie z sobą degradacja środowiska, zmuszają społeczeństwo do zmiany postawy wobec przyrody. Z tego względu niezbędne jest opracowanie skutecznych, a zarazem bezpiecznych dla środowiska technologii ich usuwania z poszczególnych elementów środowiska. Znane tradycyjne technologie remediacji zanieczyszczonej gleby, polegające głównie na usuwaniu zanieczyszczonej gleby i zastępowaniu jej glebą niezanieczyszczoną, przy jednoczesnej utylizacji usuniętej gleby, okazały się niezwykle kosztowne i pracochłonne. W związku z tym coraz więcej uwagi poświęca się nowoczesnym technologiom remediacji, do których zalicza się fitoremediację. Wśród różnych technik fitoremediacyjnych, fitoekstrakcja jest najczęściej wykorzystywana do rekultywacji terenów zanieczyszczonych przez metale ciężkie. Technologia ta polega na pobraniu zanieczyszczeń nieorganicznych przez korzenie roślin z podłoża (gleby lub wody), ich przetransportowaniu, a następnie magazynowaniu ich w organach nadziemnych roślin. W procesach fitoekstrakcyjnych coraz częściej wykorzystuje się rośliny które, wykazują zdolność do pobierania zanieczyszczeń z gleby, oraz dla których znana jest technologia uprawy, zbioru i zagospodarowania szkodliwego materiału roślinnego powstałego po zakończeniu procesu oczyszczania. Z tego względu niezbędne wydaje się prowadzenie badań ukierunkowanych na wytypowaniu rośliny, która będzie spełniać powyższe wymagania w celu zapewnienia wydajnej, bezpiecznej dla środowiska i zdrowia człowieka oraz ekonomicznej technologii remediacji gleby.

I. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. Źródła metali ciężkich w glebie oraz ich wpływ na środowisko

Gleba to zewnętrzna warstwa skorupy ziemskiej, która powstaje w procesie glebotwórczym ze skały macierzystej pod wpływem czynników glebotwórczych. W jej skład wchodzi cząstki minerałów, materia organiczna, woda z rozpuszczonymi w niej substancjami, powietrze oraz organizmy glebowe [1]. Szacuje się, że w 20 - centymetrowej warstwie gleby uprawnej o powierzchni 1 ha żyje 10 t bakterii, 4 t dżdżownic, 370 kg pierwotniaków, 140 kg glonów, 17 kg owadów, 6 kg skoczogonków, a także wiele innych organizmów [2].

Gleba pełni ważne funkcje, które są związane przede wszystkim z produkcją żywności oraz innej biomasy, uczestniczy ona również w procesach filtracji, buforowania oraz transformacji wielu substancji chemicznych, warunkuje zachowanie bioróżnorodności. Ponadto jest ona środowiskiem bytowania człowieka oraz źródłem surowców materialnych [1].

Mając na uwadze różnorakie funkcje, jakie pełni gleba w środowisku i gospodarce człowieka, bardzo istotne jest podejmowanie działań, które zapewnią utrzymanie jej w jak najlepszym stanie. Jednak różne przejawy działalności człowieka prowadzą do zanieczyszczenia powietrza, wód gruntowych i powierzchniowych oraz spadek żyzności gleby. W przeciwieństwie do zanieczyszczenia powietrza i wód, zanieczyszczenia gleby pozostają w niej bardzo długo, nawet setki lat. Jest to tym bardziej niebezpieczne, że gleba przyjmuje zanieczyszczenia z powietrza, które opadają na nią wraz z deszczem, oraz zanieczyszczenia spływające na nią z wód. Wśród licznych zanieczyszczeń metale ciężkie stanowią ważną i specyficzną grupę zanieczyszczeń, które mają istotny wpływ na jakość środowiska wodnego i glebowego [3]. Specyficzność ta wynika z ich chemicznego charakteru: są to pierwiastki, które nie podlegają transformacji do mniej toksycznych form oraz charakteryzują się długoterminową trwałością w środowisku [4 - 5]. Termin metale ciężkie jest używany w odniesieniu do pierwiastków o ciężarze właściwym powyżej $4,5 \text{ g/cm}^3$. Cechą charakterystyczną jest ich połysk, brak przezroczystości, kowalność, a także wysokie temperatury wrzenia i topnienia.

Źródła zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi można podzielić na naturalne i antropogeniczne. Pierwsze z nich są związane z licznymi procesami zachodzącymi w przyrodzie m.in. wietrzenie skał, pożary lasów, procesy glebotwórcze, erupcja wulkanów.

Natomiast antropogenicznymi źródłami metali ciężkich w glebach są: opady pyłów, a także wprowadzane do gleb ścieki, odpady, nawozy mineralne i organiczne oraz pestycydy, z których wiele produkowanych jest na bazie metali ciężkich [1].

Problem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi występujący w Polsce ma charakter lokalny. Na podstawie informacji literaturowych można wymienić główne obszary, w których stwierdza się w Polsce podwyższoną zawartość metali ciężkich [1]:

- obszar pól irygacyjnych oraz tereny ich bezpośredniego sąsiedztwa [6],
- miejsca znajdujące się w pobliżu dróg o dużym natężeniu ruchu - spaliny samochodowe oraz mechaniczne ścieranie nawierzchni jezdni, opon oraz elementów konstrukcyjnych samochodów są źródłem takich metali ciężkich jak: cynk, kadm, chrom, miedź, wanad, ołów, pallad, platyna,
- obszary znajdujące się w zasięgu emisji spalin paliw konwencjonalnych - spalanie 1 tony węgla kamiennego jest przyczyną emisji do atmosfery: 0,9 g Pb, 1,8 g Zn, 0,26 g Cr, 0,008 g Cd, 0,14 As oraz 0,03 g Hg,
- obszary wydobywania i przetwórstwa rud metali [7],
- aglomeracje miejskie - nagromadzenie punktowych źródeł emisji zanieczyszczeń w miastach oraz wykorzystywanie materiału różnego pochodzenia i o nieznanym składzie, w tym materiału odpadowego, do urządzenia terenów komunikacyjnych.

Na podstawie informacji zawartych w literaturze można stwierdzić, że w Polsce pod względem ilości emitowanych jonów metali ciężkich do środowiska największe zagrożenie stwarza energetyka oparta na spalaniu węgla kamiennego i brunatnego [8]. Według danych GUS w Polsce areał gruntów zdegradowanych i zdewastowanych wymagających rekultywacji w roku 2012 wynosił 64 tys. ha [9]. Dane o zanieczyszczeniu metalami ciężkimi nie zostały ujęte w ogólnej inwentaryzacji gleb zdegradowanych. Z kolei wyniki badań zawarte w raporcie sporządzonym przez członków Europejskiej Agencji Środowiska wykazały, że metale ciężkie stanowią 37 % zanieczyszczeń występujących w glebach obszaru Europy [10].

Kadm, rtęć, arsen i ołów należą do metali ciężkich uznanych bezwzględnie za szkodliwe dla całego łańcucha troficznego. Istnieje również grupa metali ciężkich, takich jak cynk i miedź znanych jako mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Jednak w większym stężeniu pierwiastki te wykazują działanie szkodliwe na rośliny, zwierzęta i ludzi [11].

Wśród metali ciężkich najsilniejszym toksycznym działaniem charakteryzują się nieorganiczne związki metali takie jak tlenki czy sole, ponieważ łatwo przenikają przez błonę komórkową i przedostają się w ten sposób do narządów wewnętrznych.

Do organizmu człowieka metale ciężkie mogą przedostawać się drogą pokarmową, oddechową oraz mogą być wchłaniane przez skórę (np. ołów). Długotrwała ekspozycja człowieka na metale ciężkie może powodować uszkodzenie jego poszczególnych organów, np. wątroby przez ołów oraz nerek przez kadm i ołów, a także często jest przyczyną chorób nowotworowych.

2. Akty prawne, wytyczne dotyczące oceny stopnia zanieczyszczenia gleb przez metale ciężkie

Ocena stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi gleb w Polsce opiera się na zapisach wielu różnych aktów prawnych oraz szeregu pomocniczych materiałów i opracowań.

Pierwsze prawne unormowanie dotyczące zawartości jonów metali ciężkich w glebach uprawnych nawadnianych ściekami powstało w 1986 roku (Rozporządzenie Ministra Rolnictwa w sprawie rolniczego wykorzystania ścieków) [1]. Rozporządzenie to do 1993 roku było głównym aktem prawnym służącym do oceny stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi gleb uprawnych w Polsce.

W 1993 roku IUNG opracował dla gleb użytkowanych rolniczo wytyczne (które nie posiadają rangi aktu prawnego) do oceny stopnia zanieczyszczenia początkowo pięcioma metalami ciężkimi: Cu, Pb, Zn, Cd i Ni. Kolejna wersja tego dokumentu została powiększona o wytyczne dla chromu (Cr). Zmodyfikowano także niektóre wartości dla metali ciężkich. W dokumencie tym wyróżnia się gleby o naturalnych zawartościach metali ciężkich (stopień 0) oraz 5 stopni zanieczyszczenia (I-V). Gleby silnie i bardzo silnie zanieczyszczone (stopień IV i V) wymagają rekultywacji [12]. W tabeli 1 zestawiono graniczne zawartości metali ciężkich w powierzchniowej warstwie gleby (0 - 20 cm) dla poszczególnych stopni zanieczyszczenia [12].

TABELA 1. Wytyczne IUNG dotyczące dopuszczalnych zawartości metali ciężkich (mg/kg) dla poszczególnych stopni zanieczyszczenia gleb [12]

PODZIAŁ GLEB MINERALNYCH i ORGANICZNYCH NA GRUPY							
odczyn pH		< 4,5	4,5-5,5	5,5-6,5	>6,5		
FS %	<10	A	A	A	A		
	10-20	A	A	A	B		
	20-35	B	B	C	C		
	35-50	B	B	C	C		
Próchnica %	6-10	B	B	B	B		
	>10	C	C	C	C		
METAL	GRUPA GLEB	STOPIEŃ ZANIECZYSZCZENIA GLEB (mg/kg)					
		0	I	II	III	IV	V
Pb	A	30	70	100	500	2500	>2500
	B	50	100	250	1000	5000	>5000
	C	70	200	500	2000	7000	>7000
Zn	A	50	100	200	700	1500	>1500
	B	70	150	300	1000	3000	>3000
	C	100	250	500	2000	5000	>5000
Cu	A	10	30	50	80	300	>300
	B	20	50	80	100	500	>500
	C	25	70	100	150	750	>750
Cr	A	20	40	80	150	300	>300
	B	30	60	150	300	500	>500
	C	50	80	200	500	1000	>1000
Ni	A	10	30	50	100	400	>400
	B	25	50	75	150	600	>600
	C	50	75	100	300	1000	>1000
Cd	A	0,3	1	2	3	5	>5
	B	0,5	1,5	3	5	10	>10
	C	1	3	5	10	20	>20

FS- granulometryczna frakcja sflawiana, A - gleby lekkie, B - grupa pośrednia, C - gleby o obojętnym odczynie i silnych zdolnościach sorpcyjnych. Stopień zanieczyszczenia: 0- zawartość naturalna, I- zawartość podwyższona, II- słabe zanieczyszczenie, III- średnie zanieczyszczenie, IV- silne zanieczyszczenia, V- bardzo silne zanieczyszczenie.

W dokumencie opracowanym przez IUNG zestawiono także zalecenia dotyczące produkcji rolniczej zależnie od stopnia zanieczyszczenia metalami ciężkimi, a mianowicie [12]:

STOPIEŃ 0 – gleby niezanieczyszczone o naturalnych zawartościach metali ciężkich. Gleby nadają się pod wszystkie uprawy rolnicze i ogrodnicze, a zwłaszcza pod uprawy roślin przeznaczonych dla dzieci i niemowląt.

STOPIEŃ I - gleby o podwyższonej zawartości metali ciężkich. Mogą być przeznaczone pod wszystkie uprawy roślin z ograniczeniem warzyw przeznaczonych dla dzieci.

STOPIEŃ II - gleby słabo zanieczyszczone. Rośliny uprawiane na takich glebach mogą zawierać nadmierne ilości metali ciężkich. Wskazane jest nie prowadzenie uprawy ogrodniczej, jak np. sałata, szpinak, kalafior. Natomiast dozwolona jest uprawa roślin zbożowych, okopowych i pastewnych.

STOPIEŃ III - gleby średnio zanieczyszczone. Rośliny uprawiane na takich glebach mogą zawierać w konsumpcyjnych częściach nadmierne ilości metali ciężkich. Dopuszczalna jest uprawa roślin zbożowych, okopowych i pastewnych pod warunkiem prowadzenia okresowych kontroli poziomu metali w częściach jadalnych roślin. Wskazana jest uprawa roślin przemysłowych i traw nasiennych.

STOPIEŃ IV - gleby silnie zanieczyszczone. Gleby takie, szczególnie lekkie powinny być wyłączone z produkcji rolniczej oraz zadarnione lub zadrzewione. Zalecana jest uprawa roślin przemysłowych takich jak: len, konopie, ziemniaki (przemysł spirytusowy) i rzepak na olej techniczny. Gleby te wymagają rekultywacji.

STOPIEŃ V - gleby bardzo silnie zanieczyszczone. Gleby takie powinny zostać poddane zabiegom rekultywacyjnym.

Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb przez metale ciężkie opiera się również na ustawie z dnia 27 kwietnia 2001 roku - *Prawo ochrony środowiska* oraz wydanym na jej podstawie rozporządzeniu Ministerstwa Środowiska z dnia 9 września 2002 roku w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. W rozporządzeniu tym dla każdej grupy gleby tj. „A, B, C” określono dopuszczalne wartości stężeń metali ciężkich, z uwzględnieniem głębokości oraz dla głębszych warstw gruntu - przepuszczalności [1]. Przykładowe wartości standardów jakości gleb dla wybranych metali ciężkich przedstawiono w tabeli 2 [13].

TABELA 2. Dopuszczalne wartości stężeń wybranych metali ciężkich w glebie lub ziemi (mg/kg suchej masy) [13]

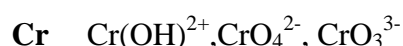
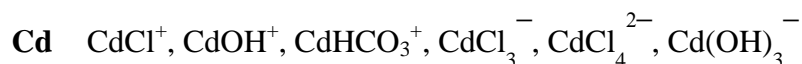
METAL	A	B					C		
		GŁĘBOKOŚĆ (m p.p.t).							
		0-0,3	0,3-15	>15			0-2	2-15	
		WODOPRZEPUSZCZALNOŚĆ							
		-	w	N	w	n	-	w	n
Cu	30	150	100	100	100	200	600	200	1000
Pb	50	100	100	200	100	200	600	200	1000
Zn	100	300	350	300	300	720	1000	300	3000
Cd	1	4	5	6	4	10	15	6	20
Hg	0,5	2	3	5	4	10	30	4	50

w - wodoprzepuszczalność wysoka ($> 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$); n - niska ($< 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$)
p.p.t. – pod poziomem terenu

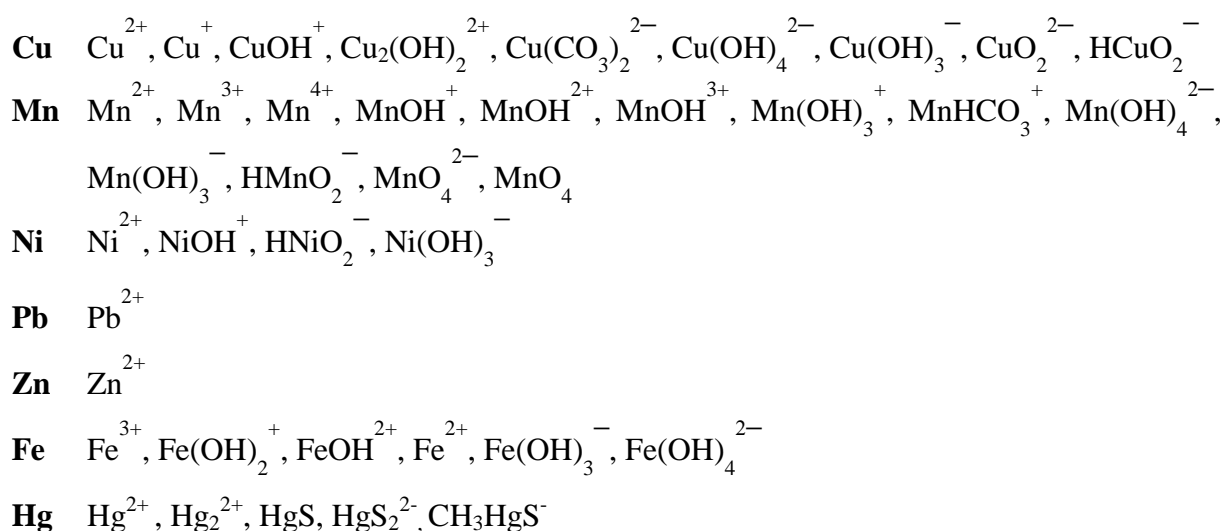
Należy także podkreślić, że Polskie standardy prawne nie biorą pod uwagę właściwości gleby. W USA oraz w krajach Europy Zachodniej można zaobserwować działania mające na celu zaostrzenie przepisów dotyczących zawartości zanieczyszczeń, w tym metali ciężkich, w glebach. W Polsce jak do tej pory nie opracowano żadnych wytycznych dla wdrożenia takiej ustawy [7].

3. Charakterystyka wybranych parametrów fizykochemicznych decydujących o ruchliwości jonów metali ciężkich w glebie

Powstawanie poszczególnych form metali w glebie związane jest w dużym stopniu z właściwościami gleby, spośród których najważniejszymi są odczyn, potencjał utleniająco - redukcyjny oraz pojemność sorpcyjna gleby. Metale ciężkie występujące w glebie w formach rozpuszczalnych odznaczają się największą ruchliwością oraz dostępnością dla roślin, a tym samym stanowią istotne zagrożenie zarówno dla zdrowia człowieka, jaki i dla wód powierzchniowych i podziemnych [1, 14]. Wybrane rozpuszczalne formy chemiczne jonów metali ciężkich występujące w roztworze glebowym¹ [15] przedstawiają się następująco [6]:



¹ Roztwór glebowy – ciecz wypełniająca wraz z powietrzem przestrzeń między organicznymi, mineralnymi i organiczno - mineralnymi cząsteczkami stałymi oraz adsorbująca się na ich powierzchni. Stanowi źródło wody oraz soli mineralnych pobieranych przez korzenie roślin



Odczyn gleby jest jednym z najważniejszych parametrów fizykochemicznych, który decyduje o powstaniu odpowiedniej formy chemicznej metalu w glebie [1]. W glebach o odczynie kwaśnym wzrasta ilość form rozpuszczalnych pierwiastków. Natomiast większa wartość pH powoduje obniżenie liczby form rozpuszczalnych jonów metali w glebie [11]. Jest to spowodowane tym, że w środowisku kwaśnym zachodzą procesy związane z rozpuszczaniem tlenków żelaza, wapnia i manganu oraz procesy rozkładu minerałów pierwotnych i wtórnych gleby, w wyniku czego dochodzi do uwalniania z nich metali ciężkich do roztworu glebowego [1]. W literaturze można znaleźć informacje na temat wartości odczynu gleby, przy którym następuje proces uruchamiania metali. W przypadku kadmu wartość pH, przy której pierwiastek ten w dużym stopniu ulega mobilizacji wynosi około 6,5, podczas gdy dopiero przy znacznie większym zakwaszeniu gleby następuje uruchamianie innych jonów metali, jak np. Zn przy pH około 6,0, Cu i Ni przy pH około 5,5. Natomiast najniższą rozpuszczalnością charakteryzują się takie metale jak Pb, Hg oraz Cr [1].

Podobną zależność pomiędzy wzrostem zawartości dostępnych form metali wraz z malejącym odczynem gleby można przedstawić na przykładzie żelaza. Z danych literaturowych wynika, że stężenie przyswajalnych form tego metalu przy pH 2,5 – 4 wynosi około 2200 mg/kg, natomiast wraz ze wzrostem odczynu gleby stężenie tych form maleje, w wyniku czego przy pH 7,5 - 7,7 wynosi tylko około 100 mg/kg [16].

Kolejnym istotnym parametrem mającym wpływ na procesy związane z zatrzymywaniem jonów metali ciężkich w glebie oraz ich przenikaniem do roztworu glebowego jest potencjał utleniająco - redukcyjny gleby. W określonych warunkach w glebie mogą występować pierwiastki w formie utlenionej lub zredukowanej. Podczas procesów

redukcyjnych dochodzi do rozpuszczenia uwodnionych tlenków manganu i żelaza, w wyniku czego do roztworu przechodzą w pierwszej kolejności jony Mn^{2+} , a następnie jony Fe^{2+} . W wyniku tych procesów dochodzi do uwolnienia wcześniej zaabsorbowanych metali ciężkich. Zmianom warunków tlenowych gleby towarzyszą również inne procesy decydujące o wzroście ruchliwości metali w glebie, jak na przykład rozkład substancji organicznej, przyczyniający się do uwalniania metali. Natomiast w warunkach beztlenowych powstaje siarkowódór który powoduje zachodzenie procesów związanych z wytrąceniem metali w postaci siarczków, co z kolei ma wpływ na obniżenie rozpuszczalności metali. Dlatego trudno przewidzieć wpływ warunków oksydacyjno - redukcyjnych na zachowanie się metali ciężkich w glebie [1].

Bardzo ważnym czynnikiem decydującym o losach jonów metali ciężkich występujących w glebie jest pojemność sorpcyjna gleby. Główne składniki kompleksu sorpcyjnego to, posiadające ujemny ładunek elektryczny, koloidalne cząstki glebowe, do których należą: minerały ilaste, uwodnione tlenki glinu i żelaza, minerały bezpostaciowe (alofany), próchnica glebowa oraz kompleksy ilasto-próchniczne [1]. W związku z tym, pojemność sorpcyjna gleby odnosi się głównie do sorpcji wymiennej kationów obecnych w roztworze glebowym, takich jak: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , H_3O^+ , Al^{3+} . Sorpcja wymienna anionów w glebach umiarkowanej strefy klimatycznej ma znaczenie marginalne, gdyż zachodzi w minimalnym stopniu. Do sorpcji specyficznej anionów w glebach zdolne są przede wszystkim uwodnione tlenki Al i Fe, które mogą posiadać dodatni ładunek elektryczny. Proces sorpcji wymiennej polega na wymianie jonów pomiędzy roztworem glebowym a koloidalnym kompleksem sorpcyjnym. Podczas reakcji wymiany ustala się stan dynamicznej równowagi między ilością i strukturą kationów występujących w roztworze glebowym, a ilością odpowiednich jonów w kompleksie sorpcyjnym.

Całkowita pojemność sorpcyjna (oznaczana w literaturze polskiej symbolem „T”) często traktowana jest jako optymalna liczbowa miara do oceny odporności gleb na degradację chemiczną.

Parametr ten opisany jest za pomocą równania:

$$T = Kh + S \quad (1)$$

gdzie Kh - kwasowość hydrolityczna, S - suma kationów zasadowych: Ca, Mg, K, Na.

Niektóre źródła literaturowe podają, że suma kationów zasadowych (S) jest wystarczającym parametrem do oceny odporności gleby na degradację chemiczną.

W tabeli 3 przedstawiono wartości liczbowe wskaźników T i S służących do oceny odporności gleby na degradację chemiczną.

TABELA 3. Wartości liczbowe wskaźników T i S służących do oceny odporności gleby na degradację chemiczną [1]

CAŁKOWITA POJEMNOŚĆ SORPCYJNA (T)			
Zdolność sorpcyjna (T) cmol(+)/kg		Ocena odporności gleby na degradację	
< 3,5		Słaba	
3,5-4,5		Mała	
4,5-6,5		Średnia	
6,5-7,5		Duża	
7,5-9,0		Silna	
>9,0		Bardzo silna	
SUMA KATIONÓW ZASADOWYCH (S)			
Stopień odporności	Przedział S mmol(+)/100 g	Stopień odporności gleb na degradację	
1	0-3	1	Bardzo słabo odporne
2	3-6	2	Słabo odporne
3	6-9	3	Średnio odporne
4	9-12	4	Odporne
5	12-15	5	Bardzo odporne
6	15-18	6	Bardzo silnie odporne
7	18-21		
8	21-24		
9	24-27		
10	>27		

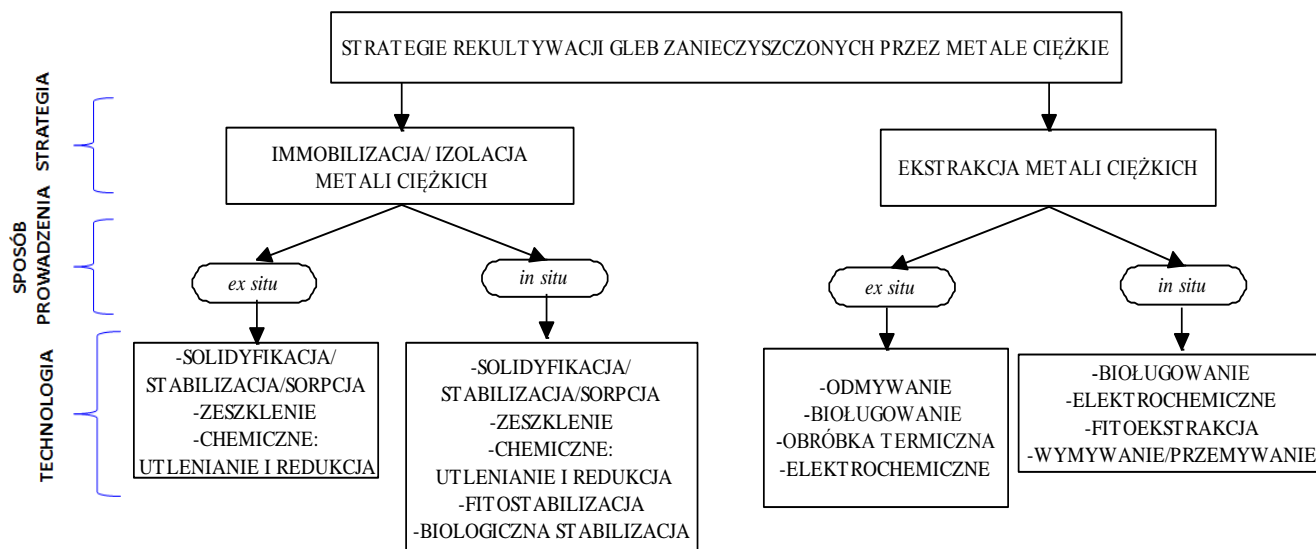
4. Technologie remediacyjne gleb zanieczyszczonych przez metale ciężkie

Od początku lat osiemdziesiątych XX wieku, w całej Europie zwraca się uwagę na poważny problem zanieczyszczenia gleby przez metale ciężkie. W związku z tym podjęto kompleksowe działania mające na celu remediację terenów zanieczyszczonych. Opracowano wiele technologii remediacji, których celem jest [17]:

- redukcja istniejącego lub potencjonalnego zagrożenia środowiska,
- obniżenie potencjonalnego zagrożenia z poziomu nieakceptowanego do poziomu tzw. „wartości bezpiecznych”.

Remediacja gleb zanieczyszczonych przez metale ciężkie może opierać się na jednej z dwóch strategii: immobilizacji metali w glebie lub ich uruchomienia i usunięcia z gleby. Technologie te stosuje się albo bez przemieszczania gleby („*in-situ*”) lub poprzez usunięcie zanieczyszczonej warstwy gleby, a następnie poddanie jej procesowi oczyszczania w innym miejscu („*ex-situ*”). Klasyfikację wybranych technologii remediacji z podziałem na dwie

strategie rekultywacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi z rozróżnieniem technologii *ex-situ* i *in-situ* przedstawiono na rysunku 1. Natomiast charakterystykę poszczególnych metod rekultywacji gleb zanieczyszczonych przez metale ciężkie wraz uwzględnieniem ich głównych zalet i wad przedstawiono w tabeli 4.



RYСУNEK 1. Schemat wybranych strategii rekultywacji gleb zanieczyszczonych przez metale ciężkie [18]

TABELA 4. Charakterystyka poszczególnych strategii rekultywacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi [1, 17-26]

METODA	OPIS	ZALETY	WADY	LITERATURA
UNIERUCHUMIENIE METALI CIĘŻKICH				
SOLIDIFIKACJA /STABILIZACJA/SORPCJA <i>(ex situ i in situ)</i>	Modyfikacja właściwości gleby, zwłaszcza odczynu i pojemności sorpcyjnej. W przypadku dodania składników o bardzo dużej pojemności sorpcyjnej następuje zmniejszenie mobilności metali. Natomiast utrzymanie odczynu obojętnej gleby zapewnia unieruchomienie jonów metali w glebie.	- Niski koszt		[1, 19]
ZESZKLENIE <i>(ex situ i in situ)</i>	Proces, w którym pod wpływem elektrycznie wytworzonej temperatury (1600 - 2000 °C) następuje spopielenie zanieczyszczeń z jednoczesnym wydzieleniem produktów gazowych. Powstały popiół zostaje stopiony, a następnie szybko schłodzony, dzięki czemu zyskuje strukturę szkła.	- Wysoka wydajność usuwania zanieczyszczeń z gleby	- Potrzeba dużej ilości energii - Wysokie koszty procesu	[18, 20]
CHEMICZNE UTLENIE NIE I REDUKCJA <i>(ex situ i in situ)</i>	W wyniku dodania do gleby odczynników utleniających oraz redukujących następuje przekształcenie form toksycznych zanieczyszczeń w formy mniej toksyczne.	- Szeroki zakres zastosowania (rodzaj zanieczyszczeń)	- Duża inwazyjność w stosunku do oczyszczanej gleby	[17]

TABELA 4. c.d.

<p>FITOSTABILIZACJA <i>(in situ)</i></p>	<p>Odpowiednie gatunki roślin wykorzystywane są do unieruchomienia zanieczyszczeń występujących w glebie.</p>	<p>- Niski koszt</p>	<p>- Powolny proces oczyszczania</p>	<p>[21]</p>
<p>BIOLOGICZNA STABILIZACJA <i>(in situ)</i></p>	<p>Wykorzystanie naturalnej mikroflory skażonego gruntu do przekształcenia form toksycznych metali do ich form nietoksycznych lub do zmniejszenia mobilności metali do poszczególnych komponentów środowiska.</p>		<p>- Konieczność monitoringu stanu skażenia</p>	<p>[18]</p>
<p>EKSTRAKCYJA METALI CIĘŻKICH</p>				
<p>ODMYWANIE <i>(ex situ)</i></p>	<p>Metale ciężkie mogą zostać usunięte z gleby za pomocą wymieszania gleby z różnymi ekstrahentami. Proces ten prowadzony jest w specjalnych instalacjach, wymaga więc wydobycia zanieczyszczonej gleby z miejsca jej występowania, a następnie transportu do punktu oczyszczania. Rozróżnia się dwa sposoby odmywania gleby: 1) odseparowanie drobnych cząsteczek z zabsorbowanymi zanieczyszczeniami w strumieniu rozpuszczalnika - wody lub roztworów soli nieorganicznej wapnia lub magnezu; 2) ługowanie zanieczyszczeń. Podczas ługowania zanieczyszczenia są desorbowane z glebowego kompleksu sorpcyjnego przez czynnik ługujący i wraz z roztworem usuwane z układu.</p>	<p>- Szybki proces oczyszczania - Wysoka efektywność - technologia umożliwia praktycznie całkowite usunięcie zanieczyszczeń z gleby</p>	<p>- Generowanie dużej ilości odpadów stałych i ciekłych, które trzeba zagospodarować - Konieczność transportu zanieczyszczonej gleby do punktu oczyszczania - Wysoki stopień inwazyjności w stosunku do środowiska - Mała akceptowalność tej technologii ze strony społeczeństwa</p>	<p>[17, 19]</p>

TABELA 4. c.d.

<p>OBRÓBKA TERMICZNA (<i>ex situ</i>)</p>	<p>Proces w którym następuje usunięcie z gleby metali tworzących formy lotne. W technologii tej możemy wyróżnić dwa etapy: 1) odparowanie metali w temperaturze 150-700°C; 2) spalanie w specjalnych komorach wydzielających się gazów. Spośród metali ciężkich tą metodą można usuwać z gleby rtęć, która charakteryzuje się znaczną lotnością w formie elementarnej, tworzy też w określonych warunkach lotne połączenia metylowe.</p>	<p>- Wysoka wydajność oczyszczania</p>	<p>- Duża inwazyjność w stosunku do oczyszczonej gleby - zostają zniszczone makro i mikroorganizmy.</p>	<p>[22]</p>
<p>BIOŁUGOWANIE (<i>ex situ i in situ</i>)</p>	<p>Usuwanie metali ciężkich ze źródeł naturalnych za pomocą mikroorganizmów, które charakteryzują się dobrą zdolnością namnażania w trudnych warunkach środowiskowych. Do mikroorganizmów wykorzystywanych w procesach usuwania metali z terenów nimi zanieczyszczonych zalicza się: bakterie, drożdże, promieniowce, pleśnie i grzyby oraz glony. Proces bioługowania przebiega poprzez utlenienie minerałów siarczkowych nierozpuszczalnych w wodzie do rozpuszczalnych siarczanów metali. Powstające w wyniku tej reakcji siarczany metali bardzo łatwo przechodzą do wody. Wybór metody bioługowania zależy zarówno od właściwości materiału zawierającego ten metal oraz od warunków geologicznych. Metody <i>ex situ</i> polegają na ługowaniu rud metali bogatych w te pierwiastki. Natomiast metody <i>in situ</i> polegają na usuwaniu metali ze starych kopalń czy odwiertów w skałach.</p>	<p>- Niski stopień inwazyjności w stosunku do środowiska - Technologia bezodpadowa - Niski koszt</p>		<p>[23]</p>

TABELA 4.c.d.

<p>ELEKTROCHEMICZNE (<i>ex situ</i> i <i>in situ</i>)</p>	<p>Na skutek zakwaszenia gleby przeprowadza się metale ciężkie, obecne w roztworze glebowym, do postaci wolnych kationów, co pozwala na wydzielenie ich na powierzchni elektrod. Zabieg ten można stosować <i>in situ</i> - gdzie elektrody wprowadza się w niewielkich odległościach od siebie oraz <i>ex situ</i>.</p>	<p>- Możliwość oczyszczania gleb bogatych we frakcje ilaste</p>	<p>- Procesy kosztowne i obciążające środowisko</p>	<p>[1]</p>
<p>WYMYWANIE/PRZEMYWANIE (<i>in situ</i>)</p>	<p>Woda wraz z substancjami zwiększającymi rozpuszczalność metali (głównie organiczne związki kompleksujące) wprowadzana jest do gleby za pomocą systemu deszczowego lub studni zasilających.</p>	<p>- Stosunkowo niewielka inwazyjność w stosunku do oczyszczanej gleby i środowiska - Technologia nie wymaga przemieszczania zanieczyszczonej gleby - Brak odpadów stałych</p>	<p>- Duża ilość odpadów ciekłych i półciekłych - Wysokie koszty - Ingerencja we właściwości gleby</p>	<p>[1, 24]</p>
<p>FITOEKSTRAKCJA</p>	<p>Wykorzystanie odpowiednich gatunków roślin do usunięcia metali ciężkich z gleby.</p>	<p>- Możliwość stosowania do szerokiej gamy zanieczyszczeń - Technologia ciesząca się aprobatą społeczeństwa - Technologia pasywna (niskie koszty inwestycyjne i eksploatacji)</p>	<p>- Konieczność zapewnienia roślinom odpowiedniej wilgotności i substancji odżywczych jak np. związki azotu</p>	<p>[25, 26]</p>

Zabiegi, w których wykorzystuje się strategię unieruchomienia metali ciężkich w glebie nie prowadzą wprawdzie do zmniejszenia ich całkowitych zawartości, ale w decydujący sposób ograniczają ich mobilność oraz toksyczność. Działania obejmujące immobilizację metali ciężkich w glebie powinny być podejmowane szczególnie w stosunku do gleb, gdzie nie zostały przekroczone wymagania dotyczące jakości gleb, a także w celu tymczasowego ograniczenia ryzyka ekologicznego na obszarach gdzie te wartości zostały przekroczone, jeśli zabieg usunięcia nadmiaru metali z gleb nie może być w krótkim czasie zastosowany. Do niedawna metody te były jedyną powszechnie dostępną i tanią formą rekultywacji gleb skażonych metalami. Jednak, ze względu na utrzymywanie się potencjalnego zagrożenia dla środowiska – metody immobilizacji zanieczyszczeń metalicznych uważa się za tymczasowe i niewystarczające, zwłaszcza gdy przekroczone są wymagania jakości gleb [1, 7]. W przypadku gdy zawartość metali ciężkich w glebie przekracza wartości normowe dla gleb, zabiegiem, który należy przeprowadzić zgodnie z wymogami prawa, powinno być usunięcie z gleby ponadnormatywnych ilości metali. Uzyskuje się to bądź zdejmując najbardziej zanieczyszczoną warstwę i deponując ją na składowisku odpadów niebezpiecznych, bądź zmniejszając stężenie zanieczyszczeń w glebie. Mimo, że większość metod opartych na ekstrakcji zanieczyszczeń z roztworu glebowego zapewnia wysoką wydajność oczyszczania, to budzą one jednak wiele zastrzeżeń. Wątpliwość związana z zastosowaniem ich do oczyszczania skażonych terenów związana jest nie tylko z ich wysokimi kosztami, ale przede wszystkim z faktem, że metody te wymagają wprowadzenia do środowiska innych substancji chemicznych, które nie zawsze są ekologicznie obojętne dla środowiska. Ponadto, większość z nich, oprócz zastosowania podstawowej metody oczyszczania, wymaga dodatkowych zabiegów przywracających glebie odpowiedni układ właściwości fizykochemicznych i funkcji biologicznych. W świetle prowadzonych badań duże nadzieje wiąże się z metodami opartymi na wykorzystaniu roślin do oczyszczania środowiska, czyli z fitoremediacją. W ostatnich latach metody te zyskały duże zainteresowanie szerokiej grupy naukowców ze względu na fakt, że są one przyjazne dla środowiska, poprawiają krajobraz, a przez to cieszą się poparciem ze strony społeczeństwa [27].

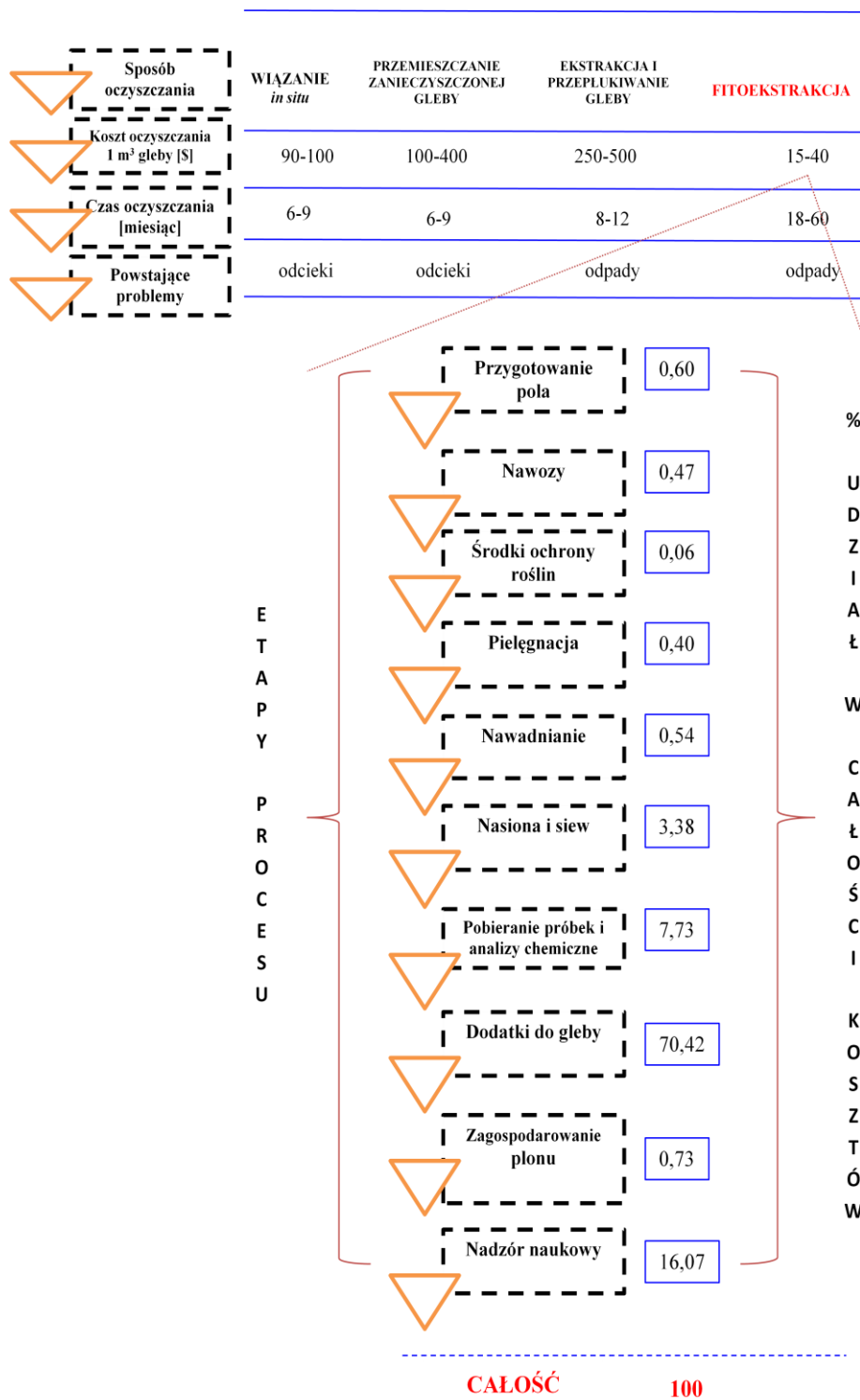
5. Fitoremediacja jako dogodny sposób oczyszczania gleby z metali ciężkich

Rośliny można porównać do pomp napędzanych energią słoneczną, które pobierają i gromadzą w swych poszczególnych organach pierwiastki. Na podstawie tej obserwacji ponad 300 lat temu odkryto i udokumentowano nową ideę oczyszczania środowiska za pomocą roślin zwaną fitoremediacją. Jednak dopiero we wczesnych latach osiemdziesiątych XX wieku została ona wykorzystana na skalę technologiczną.

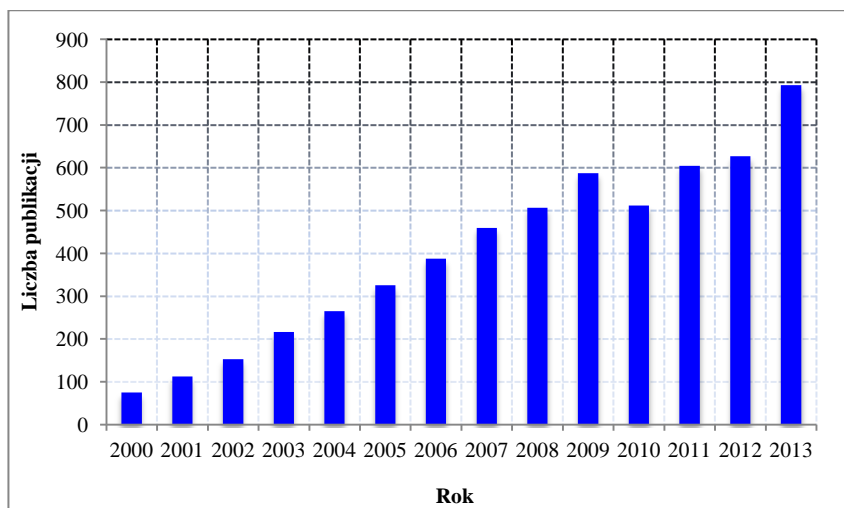
Pojęcie fitoremediacji pochodzi od greckiego słowa *pyton* – roślina i łacińskiego *remediare* – naprawiać. Polega ona na wykorzystaniu wybranych gatunków roślin w procesach usuwania, przenoszenia, unieruchomienia i degradacji zanieczyszczeń pochodzenia organicznego oraz nieorganicznego [28, 29]. Obecnie fitoremediacja uznana jest za efektywną, akceptowalną społecznie, estetyczną oraz opłacalną ekonomicznie metodę [28]. Warto w tym momencie dodać, że jest ona zaliczana do najtańszych metod remediacji spośród oferowanych przez rynek światowy. Szacunkową ocenę kosztów oczyszczania gleby różnymi technologiami przedstawiono na rysunku 2. Na rysunku tym przedstawiono również procentowy udział kosztów każdego etapu procesu fitoekstrakcyjnego [30].

Głównym zastrzeżeniem podważającym zasadność wykorzystania roślin w technologiach fitoremediacyjnych jest fakt, że większość badań przeprowadzonych w tej dziedzinie ogranicza się do upraw roślin w warunkach kontrolowanych (laboratoryjnych). Natomiast liczba badań przeprowadzonych na roślinach uprawianych w warunkach naturalnych (polowych) jest znikoma. Dlatego istnieje pilna potrzeba zwiększenia intensywności badań przeprowadzanych w warunkach naturalnych, gdzie wydajność procesu fitoremediacji zależy od wielu niekontrolowanych czynników takich jak: właściwości fizykochemiczne gleby, temperatura otoczenia, wilgotność, obecność szkodników roślinnych [31].

Te mankamenty sprawiają, że fitoremediacja ciągle jeszcze jest uważana przez niektóre grupy naukowców za technikę pilotażową [17]. Z drugiej strony biorąc pod uwagę wrastającą liczbę doniesień naukowych zarówno w charakterze prac przeglądowych oraz prac oryginalnych można wywnioskować, że ma ona także dużą grupę zwolenników. Zaliczają oni fitoremediację do metod perspektywicznych, która może w przyszłości być jedną z podstawowych metod oczyszczania środowiska [32]. Dowodem dużego zainteresowania poszczególnymi technikami fitoremediacyjnymi, może być coroczny przyrost liczby pozycji literaturowych opisujących to zagadnienie, co zostało przedstawione na rysunku 3.



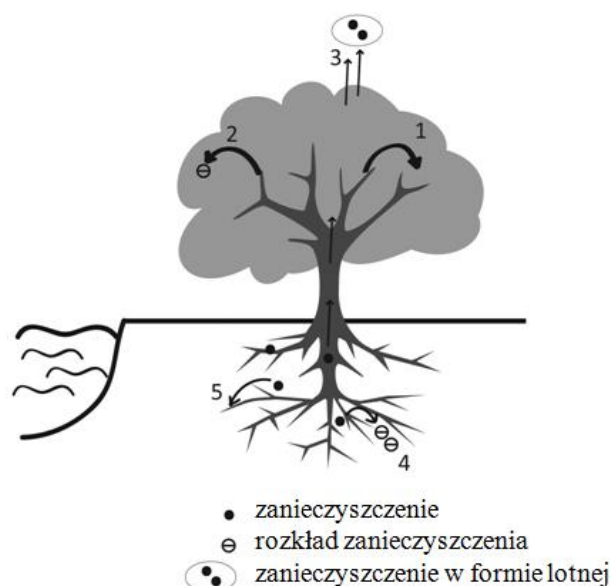
RYSUNEK 2. Porównanie kosztów wybranych konwencjonalnych metod oczyszczania gleby z metali ciężkich z innowacyjną metodą ich usuwania – fitoekstrakcją, wraz z uwzględnieniem procentowego udziału kosztów poszczególnych etapów procesu fitoekstrakcji [30]



RYСУNEK 3. Informacje literaturowe na temat liczby publikacji dotyczących fitoremediacji w latach 2000 - 2013 [32]

5.1 Charakterystyka technik fitoremediacyjnych

Ze względu na różne mechanizmy kumulowania szkodliwych substancji organicznych i nieorganicznych oraz ze względu na rodzaj oczyszczanego elementu środowiska fitoremediację dzieli się na poszczególne techniki: fitoekstrakcję, fitostabilizację, fitodegradację, rizofiltrację, fitoodparowanie. Na rysunku 4 schematycznie przedstawiono idee poszczególnych technik fitoremediacyjnych, natomiast ich charakterystykę opisano w kolejnych podrozdziałach.



RYСУNEK 4. Schemat procesu pobierania zanieczyszczeń przez roślinę na drodze różnych technologii fitoremediacyjnych (1 - fitoekstrakcja; 2 - fitodegradacja; 3 - fitoodparowanie; 4 - fitostymulacja; 5 - fitostabilizacja) [33, 34]

5.1.1 Fitoekstrakcja

Fitoekstrakcja polega na pobraniu zanieczyszczeń nieorganicznych przez korzenie roślin z podłoża (gleby lub wody), przetransportowaniu w ksylemie² [35], a następnie magazynowaniu ich w organach nadziemnych roślin [5, 36]. Stosuje się ją do oczyszczania osadów, ścieków, gleb skażonych metalami i radionuklidami [27].

Poważnym ograniczeniem procesu fitoekstrakcji jest mała rozpuszczalność, a tym samym niska dostępność dla roślin niektórych jonów metali. Stwierdzono, że rośliny rosnące na mocno zanieczyszczonej ołowiem glebie zawierają jedynie 0,01-0,06% ołowiu w suchej masie pędów [37, 38]. Problem ten został rozwiązany dzięki przeprowadzonym badaniom, których wyniki mogą być podstawą do tezy, że dodatek EDTA znacznie zwiększa ilość pobieranego przez rośliny sorbowanego przez glebę ołowiu [39 - 40] [37]. Odkrycie to otworzyło drogę do rozwoju fitoekstrakcji ołowiu oraz innych toksycznych metali przy użyciu odpowiednich chelatów [37]. W niedługim czasie udowodniono także, że EGTA wykazuje duże powinowactwo do kadmu, natomiast cytrynian do uranu [30, 41]. Fitoekstrakcja z dodatkiem substancji chelatujących nosi nazwę fitoekstrakcji wspomaganiej. Należy także podkreślić, że związki chelatujące, wykorzystywane w procesie fitoekstrakcji wspomaganiej, są wprowadzane do gleby w momencie uzyskania odpowiedniej biomasy przez wybrane gatunki roślin [17, 37]. W oparciu o analizę danych literaturowych na temat fitoekstrakcji można stwierdzić, że oprócz fitoekstrakcji wspomaganiej znana jest także fitoekstrakcja ciągła. Technologia ta polega na zdolności roślin do akumulacji jonów metali w pędach przez cały okres wegetacji. Aby to osiągnąć rośliny muszą posiadać własny mechanizm detoksykacji zgromadzonych jonów metali. W związku z tym idealna roślina do fitoekstrakcji ciągłej powinna osiągać duży przyrost biomasy oraz wykazywać dużą odporność na obecność metali ciężkich [37]. Fitoekstrakcja ciągła znalazła zastosowanie głównie do oczyszczania średnio zanieczyszczonych terenów. O przydatności tego rodzaju fitoekstrakcji świadczy krótki czas procesu oczyszczania zanieczyszczonego terenu, który w zależności od stopnia zanieczyszczenia terenu trwa średnio kilka lat [17].

Obecnie, opisane powyżej, dwie techniki fitoekstrakcji (wspomagana i ciągła) są bardzo rozwinięte i coraz częściej wykorzystywane w praktyce.

Specyficzną odmianą fitoekstrakcji jest fitogórnictwo [42], definiowane jako proces, w którym wykorzystuje się odpowiednie gatunki roślin do pozyskiwania metali z hałd

² Ksylem - roślinna tkanka przewodząca złożona z cewek lub naczyń, silnie zdrewniała, służąca do transportu soli mineralnych i wody, pobranych z gleby przez korzenie oraz jako tkanka wzmacniająca

pokopalnianych, odpadów po procesach hutniczych, szlamów poflotacyjnych lub osadów [43].

Fitogórnictwo polega na obsadzeniu wybranymi gatunkami roślin gleb zmineralizowanych lub terenów pogórnicznych. Plon roślin uzyskany po zakończeniu procesu wegetacyjnego jest zbierany, a następnie spalany. Otrzymana w ten sposób biomasa zwana „biorudą” stanowi cenny materiał, z którego odzyskiwane są pierwiastki [44].

Do tej pory wyselekcjonowano wiele gatunków roślin, które okazały się przydatne w fitogórnictwie. Do najpopularniejszych gatunków roślin wykorzystywanych w tej technice, należą [45]:

- *Alyssum bertolonii* (smagliczka) - akumulator Ni,
- *Iberis intermedia* (ubiorek) - akumulator Tl,
- *Acalypha cupricola*- akumulator Co,
- *Brassica juncea* (kapusta sitowata) - akumulator Au,
- *Amanita strobiliformis* (muchomor szyszkowaty) - akumulator Ag.

Jak każda metoda, także fitogórnictwo ma swoje wady i zalety. Do zalet fitogórnictwa należą przede wszystkim [43]:

- możliwość odzyskania metali z niskiej jakości rud, gdzie nieekonomiczne jest wykorzystanie tradycyjnych metod,
- minimalne oddziaływanie na środowisko procesu w porównaniu z górnictwem odkrywkowym,
- możliwość zastosowania do oczyszczania środowiska na obszarach górniczych, ze względu na nieinwazyjny oraz nieniszczący charakter.

Natomiast zakres wykorzystania fitogórnictwa jest ograniczony ze względu na [43]:

- zależność od klimatu i pory roku,
- zależność od czynników biogeochemicznych np. temperatury, pH, stężenia jonów metali, rozpuszczalności i dostępności metali w glebie.

5.1.2 Fitostabilizacja

Fitostabilizacja definiowana jest jako proces polegający na wykorzystaniu wybranych gatunków roślin do unieruchomienia zanieczyszczeń w glebie poprzez absorpcję i akumulację przez korzenie, adsorpcję na powierzchni korzeni lub precypitację w strefę sąsiadującą z korzeniami roślin (rizosferze) [28, 46]. Unieruchomienie substancji

toksycznych jest możliwe dzięki zdolności niektórych gatunków roślin do wydzielenia związków do rizosfery. Związki te tzw. eksudaty korzeniowe (np. związki fenolowe, fitosiderofory, kwasy organiczne) powodują wytrącenie metali w postaci nierozpuszczalnych soli. Proces ten zmniejsza mobilność zanieczyszczeń, a tym samym zapobiega ich przemieszczaniu się do głębszych warstw gleby, wód gruntowych oraz powietrza. W związku z tym rośliny wykorzystywane na potrzeby fitostabilizacji powinny charakteryzować się [46]:

- szybkim tempem wzrostu, w szczególności korzeni,
- zdolnością do akumulowania jonów metali w korzeniach w celu ograniczenia lub zahamowania transportu zanieczyszczeń do pędów roślin,
- zdolnością do wydzielenia związków korzeniowych do ryzosfery, które stymulują absorpcję metali do korzeni roślin oraz wytrącają nierozpuszczalne soli metali, co z kolei obniża fitoprzyswajalność metali w korzeniach.

Na podstawie doniesień literaturowych można stwierdzić, że około 20 gatunków roślin zostało zaklasyfikowanych jako przydatne w technikach fitostabilizacji. Do najpopularniejszych gatunków roślin wykorzystywanych do unieruchomienia zanieczyszczeń należą: *Hordeum vulgare* (jęczmień zwyczajny), *Lupinus angustifolius* (łubin wąskolistny), *Secale cereale* (żyto zwyczajne), *Festuca arundinacea* (kostrzewa trzciniowa), *Brassica. juncea* (kapusta sitowata), *Anthyllis vulneraria* (przelot pospolity), *Armeria arenaria* (zawciąg piaskowy), *Festuca rubra* (kostrzewa czerwona), *Typha latifolia* (pałka szerokolistna) [46].

Fitostabilizacja jest techniką najbardziej przydatną do oczyszczania gleb, osadów ściekowych i ścieków z metali ciężkich. Znajduje ona zastosowanie również na terenach zanieczyszczonych przez fenole i chlorowane rozpuszczalniki (CCl_4 i CHCl_3) [38, 47]. Mogą to być tereny kopalń, składowisk odpadów, hałdy, tereny miejskie i przemysłowe.

Technika ta, oprócz swojego głównego zadania, jakim jest unieruchamianie zanieczyszczeń w strefie korzeniowej, może także zostać wykorzystana do odtworzenia szaty roślinnej na terenach, gdzie nastąpił jej zanik w wyniku wysokich stężeń toksyn obecnych w glebie. Obsadzenie terenu oczyszczanego roślinami poprawia jego walory krajobrazowe, co z kolei powoduje, że technika ta cieszy się dużą akceptacją społeczną.

5.1.3 Fitodegradacja

Fitodegradacja definiowana jest jako proces rozkładu zanieczyszczeń, zachodzący wewnątrz rośliny, po pobraniu zanieczyszczeń przez korzenie, lub też na zewnątrz rośliny z udziałem wydzielonych przez korzenie do rizosfery enzymów. Technika ta znalazła zastosowanie do oczyszczania terenów zanieczyszczonych przez zanieczyszczenia organiczne (PAH, PCB) [48 - 50]. Do substancji najlepiej pobieranych przez rośliny należą umiarkowane hydrofilowe związki. Związki o charakterze lipofilnym ulegają zbyt silnej sorpcji na powierzchni korzenia oraz w glebie, natomiast związki bardzo dobrze rozpuszczalne w wodzie są zbyt słabo sorbowane przez system korzeniowy roślin. W konsekwencji związki te nie są pobierane przez rośliny. Natomiast ksenobiotyki pobrane przez roślinę za pomocą endogennych enzymów ulegają przekształceniu w formy nietoksyczne, które następnie wbudowywane są w tkanki lub rozkładane do CO₂ i H₂O [51]. W fitodegradacji zastosowanie znajdują głównie rośliny o bogatym systemie korzeniowym sięgającym znacznych głębokości. Przykładem tu mogą być drzewa (np. topole - szczególnie szybko rosnące mieszańce międzygatunkowe [17]), których korzenie docierają do głębokości od 3 do 15 m poniżej powierzchni gleby.

5.1.4 Rizofiltracja

Rizofiltracja (filtracja korzeniowa) jest to proces, w którym korzenie roślin wykorzystywane są do ekstrakcji substancji toksycznych (głównie metali ciężkich i pierwiastków radioaktywnych) z wód powierzchniowych, podziemnych oraz ścieków [52]. Roślinami stosowanymi w rizofiltracji są liczne gatunki wodne, jak: *Eichhornia crassipes* (hiacynt wodny), *Hydrocotyle umbellata* (wąkrota), czy *Lemna minor* (rzęsa drobna). Na podstawie doniesień literaturowych można stwierdzić, że rośliny wodne są, z powodu niskiego tempa wzrostu korzenia oraz wysokiej zawartości wody (zwłaszcza po zakończeniu procesu oczyszczania środowiska wodnego) trudnym materiałem roślinnym w procesie suszenia, kompostowania oraz utylizacji. Te ograniczenia są przyczyną coraz częstszego ich zastępowania przez rośliny lądowe. Wśród roślin lądowych najbardziej obiecującymi kandydatami do usuwania metali z wody jest *Helianthus annuus* (słonecznik) oraz *Brassica juncea* (gorczyca sarepska) [40, 49, 53]. Gorczyca sarepska wykazuje dużą zdolność do pobierania, a następnie magazynowania w tkankach korzeni takich metali jak: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb oraz Zn, podczas gdy słonecznik charakteryzuje się zdolnością do akumulacji Pb [46].

Rizofiltracja jest powszechnie uważana za prostą i jednocześnie ekonomiczną technikę oczyszczania zanieczyszczonych wód. Szacuje się, że jej stosowanie powoduje obniżenie kosztów o około 25 % w porównaniu z tradycyjnymi technikami oczyszczania. Natomiast jej ograniczeniem jest dobór odpowiedniej rośliny tolerującej dany klimat oraz typ usuwanych zanieczyszczeń.

5.1.5 Fitoodparowanie

Fitoodparowanie jest to proces, w którym zanieczyszczenia pobrane przez korzenie roślin ulegają, na drodze wielu przemian chemicznych (fotochemiczna oksydacja), przekształceniu w formy lotne, które następnie transportowane są do atmosfery. Uwolnione do atmosfery w formie gazowej związku mogą ulec w niej degradacji przez rodniki hydroksylowe lub też pozostać jako zanieczyszczenie powietrza. Zdolność roślin do akumulacji zanieczyszczeń przez korzenie, a następnie ich transformacji w formy lotne zależy od właściwości fizykochemicznych samego zanieczyszczenia, tj:

- rozpuszczalności w wodzie,
- polarności,
- hydrofobowości,
- współczynnika podziału oktanol - woda (K_{ow}).

Związki chemiczne (zanieczyszczenia) dla których $\log K_{ow}$ przyjmuje wartości od 1 do 3,5 posiadają odpowiednie właściwości by mogły być pobierane przez korzenie. Natomiast zbyt hydrofobowe ($\log K_{ow} > 3,5$) i hydrofilowe ($\log K_{ow} < 1$) związki chemiczne nie są akumulowane przez korzenie roślin, a tym samym nie ulegają procesowi przenoszenia do organizmu żywego.

Fitoodparowaniu mogą ulegać zarówno zanieczyszczenia nieorganiczne (selen, rtęć, arsen) oraz organiczne (MTBE, BTEX).

Oczyszczanie środowiska skażonego selenem jest najlepiej poznanym przykładem fitoodparowania. Pierwiastek ten w glebie występuje w postaci selenianu lub selenitu oraz rzadziej w formie organicznej selenometioniny. Pobrany na drodze reakcji enzymatycznych w chloroplastach selen, jest redukowany do dimetyloselenidu i dimetylodiselenidu, a następnie uwalniany do atmosfery. Obie metylenowe formy selenu odznaczają się od 500 do 700 razy mniejszą toksycznością w porównaniu z jego formą organiczną [46, 49, 54].

Technika fitoodparowania znalazła także zastosowanie do oczyszczania środowiska skażonego rtęcią. Proces ten jest związany z prowadzeniem hodowli transgenicznych roślin, takich jak: rzodkiewnik (*Arabidopsis thaliana*), tytoń (*Nicotiana tabacum*), topola (*Liliodendron tulipifera*), które zawierają gen bakteryjnych enzymów – liazy organicznych związków rtęci (*MerB*) i reduktazy rtęciowej (*MerA*). Z udziałem tych enzymów rośliny zdolne są do pobierania rtęci, a następnie jej redukcji do mniej toksycznej formy elementarnej Hg^0 . Zredukowana rtęć Hg^0 jest uwalniana przez aparat transpiracyjny roślin do atmosfery [46, 49, 55].

Zaletą techniki fitoodparowania jest brak szkodliwego odpadu w postaci materiału roślinnego, używanego do oczyszczania poszczególnych elementów środowiska. Jednak uwolnione do atmosfery zanieczyszczenia mogą stanowić zagrożenie dla środowiska i zdrowia człowieka [49].

5.2 Rośliny wykorzystywane w procesach fitoremediacji

W procesie fitoremediacji wykorzystuje się naturalne zdolności roślin do pobierania i gromadzenia substancji wewnątrz tkanek. Wyniki badań dowiodły, że gatunki roślin należy zaliczyć do dwóch grup [43]:

- hiperakumulatorów,
- „nie-hiperakumulatorów”, czyli roślin, które nie mają zdolności do intensywnego procesu pobierania metali ze środowiska bytowania.

Początkowo procesy fitoremediacyjne opierały się głównie na roślinach, które wykazywały zdolność do pobierania dużych ilości jednego lub więcej metali ciężkich z gleby, czyli na roślinach hiperakumulatorowych. Termin „hiperakumulator” po raz pierwszy użył Brooks w 1997, określając nimi rośliny, zawierające Ni w ilości co najmniej 1 mg/g suchej masy pędów [56]. W okresie późniejszym określono wartości progowe innych metali ciężkich dla procesu hiperakumulacji przez rośliny, na podstawie konkretnych właściwości fitotoksycznych. Zgodnie z tymi kryteriami do hiperakumulatorów zalicza się rośliny kumulujące jony metali w ilości: Zn i Mn > 10 mg/g (1%), Co, Cu, Pb, Ni, As > 1 mg/g (0,1 %) lub Cd > 0,1 mg/g (0,01 %) w suchej masy pędów [57 - 60]. Dodatkowo roślinom z grupy hiperakumulatorów stawia się dwa dodatkowe wymagania, po pierwsze stosunek zawartości metali w pędach do zawartości w glebie oraz stosunek zawartości metali w pędach do zawartości w korzeniach musi być większy od 1 [61].

Hiperakumulacja jest wewnątrzustrojowym fizjologicznym mechanizmem adaptacyjnym roślin do niekorzystnych warunków bytowania. Akumulacja metali w poszczególnych organach roślin jest możliwa dzięki wyspecjalizowanym procesom detoksykacji jonów metali na drodze ich kompleksowania w komórkach przez między innymi fitochelatyny, metalotioneiny, kwasy karboksylowe i aminokwasy. Ponadto kumulacja jonów metali ciężkich w pędach roślin hiperakumulatorowych stanowi także mechanizm obronny przed atakiem owadów oraz grzybów, dla których metale w tkankach roślin są toksyczne [61].

Obecnie znanych jest około 450 gatunków roślin nagozalążkowych uznanych za hiperakumulatory zanieczyszczeń. Jedną z najważniejszych rodzin, w obrębie której występuje najwięcej hiperakumulatorów (87) jest rodzina *Brassicaceae* (kapustowate) [62]. Wiele gatunków roślin akumulujących jony metali należy również do rodzin: astrowatych (*Asteraceae*), goździkowatych (*Caryophyllaceae*), turzycowatych (*Cyperaceae*), radziszczkowatych (*Cunoniaceae*), motylkowatych i bobowatych (*Fabaceae*), strzeligłogowatych (*Flacourtiaceae*), jasnotowatych (*Lamiaceae*), wiechlinowatych (*Poaceae*), fiołkowatych (*Violaceae*) oraz wilczomleczowatych (*Euphobiaceae*) [63]. Wśród nich znanych jest około 300 gatunków kumulujących Ni, 26 – Co, 24 - Cu, 19 - Se, 16 - Zn, 11 - Mn, 5 - Cd, 2 - Tl [45, 57].

Rośliny hiperakumulatorowe mogą gromadzić w tkankach różne rodzaje metali. Znane są także gatunki specyficzne tylko i wyłącznie dla jednego metalu, pomimo że jony pozostałych metali są obecne w glebie [64]. Przykłady literaturowe roślin zaliczanych do hiperakumulatorów metali zestawiono w tabeli 5.

TABELA 5. Przykłady roślin hiperakumulatorowych

ROŚLINY HIPERAKUMULATOROWE	METAL	OZNACZONA ZAWARTOŚĆ W ROŚLINIE [mg/kg s.m]	LITERATURA
<i>Sebertia acuminata</i>	Ni	15 083	[65]
<i>Brassica glabrescens</i>	Ni	14 800 - 19 240	[66]
<i>Pseudosempervivum aucheri</i>	Ni	3030 - 21 550	[66]
<i>Psychotria douarrei</i>	Ni	20 000	[65]
<i>Alyssum bertolonii</i>	Ni	10 900	[67]
<i>Alyssum murale</i>	Ni	4730-20100	[68]
<i>Alyssum (52 gatunki)</i>	Ni	30 000	[69]
<i>Sedum alfredii</i>	Cd	6500-9000	[70]

TABELA 5.c.d.

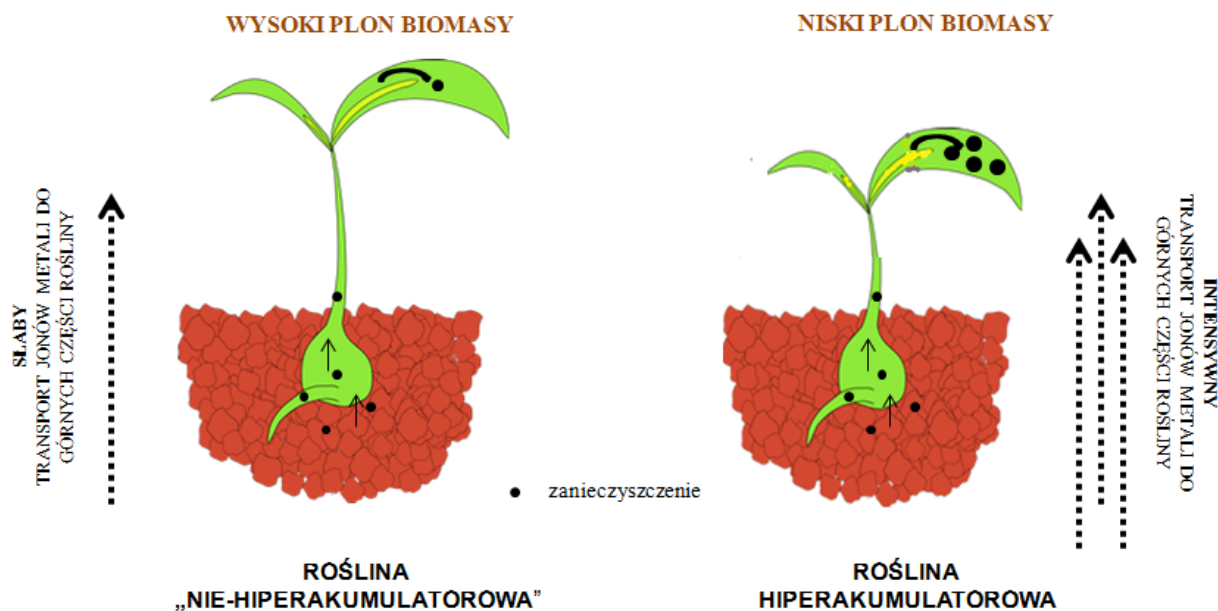
<i>Eleocharis acicularis</i>	Cd	239	[71]
<i>Solanum nigrum</i>	Cd	125	[59]
<i>Azolla pinnata</i>	Cd	740	[31]
<i>Arabis paniculata</i>	Cd	434	[72]
<i>Thalspi caerulescens</i>	Cd	84-600	[43]
<i>Thalspi caerulescens</i>	Cd	1800	[46]
<i>Thalspi caerulescens</i>	Cd	263	[73]
<i>Thalspi caerulescens</i>	Cd	14 000	[72]
<i>Thalspi caerulescens</i>	Zn	25 000-30 000	[72]
<i>Thalspi caerulescens</i>	Zn	39 600	[46]
<i>Arabis paniculata</i>	Zn	20 800	[72]
<i>Arabidopsis halleri</i>	Zn	71 000 (korzenie)	[74]
<i>Arabidopsis halleri</i>	Zn	26400 (pędy)	[74]
<i>Eleocharis acicularis</i>	Zn	11 200	[71]
<i>Arabis paniculata</i>	Pb	2 300	[75]
<i>Aeollanthus subacauils</i>	Cu	13 700	[43]
<i>Maytenus bureaviana</i>	Mn	33 750	[43]
<i>Pteris vittata</i>	As	27 000	[46]
<i>Pteris vittata</i>	As	8 331	[76]
<i>Pteris ryukyuensis</i>	As	3 647	[77]
<i>Schima superba</i>	Mn	62 412	[75]
<i>Asparagus racemosus</i>	Se	14 900	[46]

Efektywne wykorzystanie hiperakumulatorów w remediacji gleb jest ograniczone przez niewielki przyrost biomasy większości tych gatunków roślin [78 - 79]. Odpowiednie nawożenie gleby z jednej strony może przyczynić się do zwiększenia ich plonu biomasy, z drugiej strony działania te mogą spowodować efekt rozcieńczenia i zmniejszenia stężenia metali w glebie. Może to doprowadzić do wyczerpania się łatwo dostępnych dla roślin jonów metali ciężkich, co w rezultacie może przyczynić się do spadku plonu i zmniejszenia się zawartości jonów metali w biomasy tych roślin [1].

Wadą roślin hiperakumulatorowych jest również konieczność zbioru w stanie świeżym, co stwarza problemy z utylizacją uzyskanej biomasy. Rośliny te ścięte i wysuszone łatwo się kruszą i osypują (szczególnie liście), znacznie zmniejszając uzyskany plon masy,

a pozostałe na polu resztki roślin stanowią źródło wtórnej emisji substancji toksycznych. Ponadto rośliny te nie stanowią grupy systematycznej. Największą liczbę roślin, które mogą być traktowane jako hiperakumulatory metali odkryto w strefach zwrotnikowej i równikowej [17]. Na terenie Polski rośliny te zostały zidentyfikowane na glebach zasobnych w cynk i ołów, zwanych glebami galmanowymi. Są to głównie tereny znajdujące się w pobliżu starych, wyeksploatowanych kopalń, jak okolice Olkusza oraz Bolesławia [80]. Należą do nich m.in: fiołek (*Viola calaminaria*), tobołek (*Thlaspi arvense var. calaminaria*), smagliczka pagórkowa (*Alyssum montanum*). Ponadto na terenach górskich w Tatrach spotykany jest tobołek (*Thlaspi alpestre*), natomiast w Sudetach i Karpatach, aż po piętro alpejskie zaobserwowano występowanie rzeżusznik Hallera (*Cardaminopsis halleri*).

Niedoskonałości roślin hiperakumulatorowych są powodem do podejmowania licznych badań mających na celu wyselekcjonowanie nowych gatunków roślin, które mogłyby służyć w procesie skutecznego oczyszczania gleby. Coraz częściej zwraca się uwagę na rośliny pobierające przeciętne ilości metali, ale dające bardzo wysoki plon biomasy w krótkim czasie - czyli na „nie - hiperakumulatory”. Rośliny te zapewnić mogą względne bezpieczeństwo ekologiczne, gdyż pobierają z gleby najbardziej ruchliwe formy metali [1]. Podział roślin wraz z ich najbardziej przydatnymi cechami dla procesów oczyszczania środowiska, technologii fitoremediacyjnych przedstawiono na rysunku 5.



RYСУNEK 5. Schemat podziału roślin wraz z ich najbardziej przydatnymi cechami w procesach fitoremediacyjnych

Do najbardziej znanych „nie-hiperakumulatorów” należy gorczyca sarepska (*Brassica juncea*). Dzięki dobrze rozwiniętemu systemowi korzeniowemu, który sięga głęboko w głąb profilu glebowego (powyżej 50 cm), roślina ta może pobierać różne rodzaje metali takie jak: Zn, Cd, Cu, Pb Ni i Se [43, 46]. Kolejnym gatunkiem jest rzepak (*Brassica napus*). Potencjał tej rośliny w procesach fitoremediacji wiąże się z dużym przyrostem korzenia oraz możliwością zagospodarowania materiału roślinnego po zakończeniu procesu remediacji gleby (produkcja biopaliwa). Roślina ta kumuluje Cd, Cu, Ni, Pb, Zn [43]. Stosunkowo dużym przyrostem biomasy oraz brakiem trudności ze zbiorem charakteryzują się różnego rodzaju kapusty. W przypadku kapusty chińskiej zaobserwowano zdolność kumulacji ołowiu w granicach 4620 - 5010 mg/kg s.m. Natomiast w przypadku kapusty białej głowiastej wykazano, że warzywo to jest zdolne do obniżenia zawartości Zn w warstwie gleby od 0 do 20 cm nawet o około 21,5 %, natomiast Cd w warstwie od 20 do 40 cm o około 40 %. Wyniki badań dowiodły również, że kapusta jest także skuteczna w usuwaniu jonów ołowiu (Pb^{2+}) [81]. Oprócz zdolności do kumulacji metali ciężkich w przypadku kapusty stwierdzono zdolność do oczyszczania gleby z zanieczyszczeń z grupy polichlorowanych bifenyli [82].

5.2.1 Kapusta biała i jej potencjał w procesie fitoremediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi

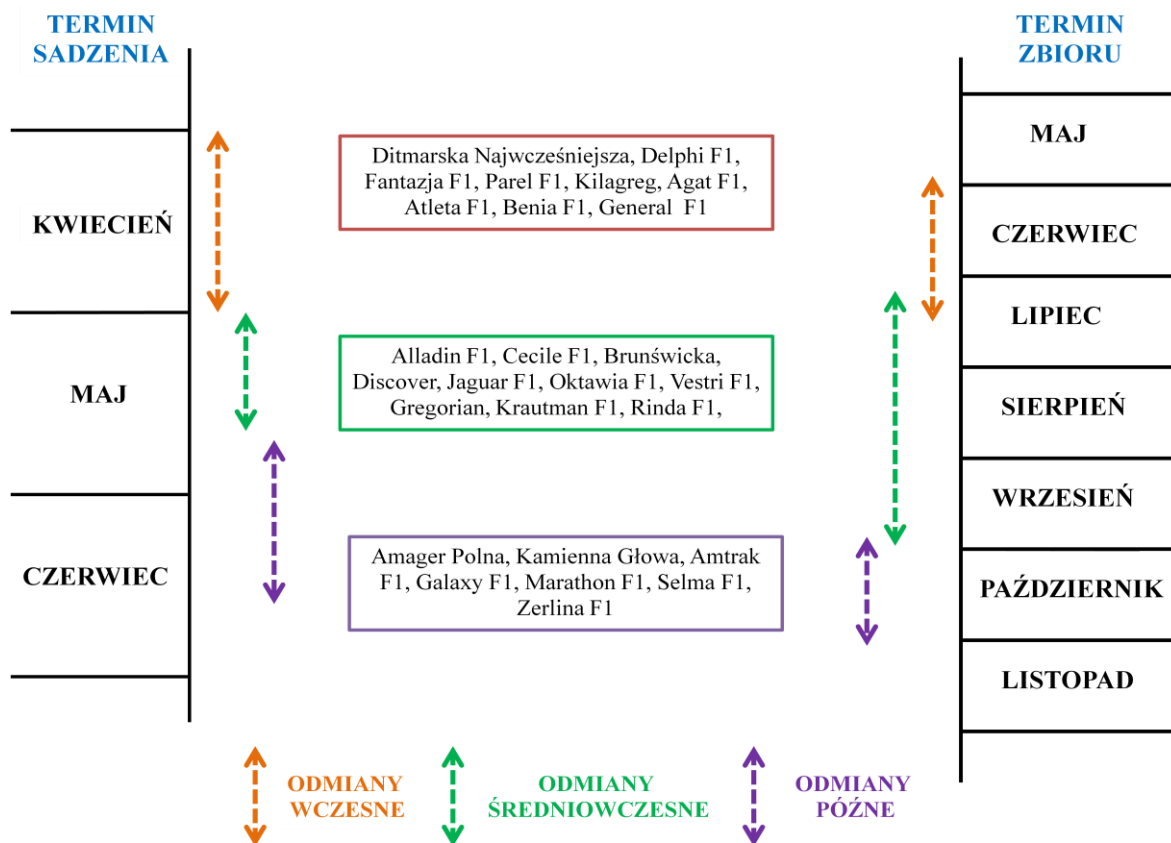
Kapusta to rodzaj rośliny zielonej z rodziny kapustowatych (*Brassica* L.) obejmującej ponad 100 gatunków. Znana jako dziko rosnąca już od 2500 lat p.n.e. w rejonach Morza Śródziemnego, skąd najprawdopodobniej się wywodzi. Obecnie zaliczana jest do roślin uprawnych, a jej uprawa prowadzona jest w wielu rejonach świata.

Kapusta to roślina dwuletnia: w pierwszym roku tworzy zwartą głowę złożoną ze skróconej łodygi (tzw. głaba) i ściśle do siebie przylegających liści. W drugim roku uprawy kapusta zakwita. Kwiaty są zebrane w groniaste kwiatostany. Po zapłodnieniu kwiatów tworzą się owoce – łuszczyny [83].

Uprawę kapusty prowadzi się na glebach niezbyt ciężkich (zawierających od 20,1 – 35 % granulometrycznej frakcji spławianej) [12], bogatych w składniki mineralne, niezakwaszonych, dostatecznie osłonecznionych oraz osłoniętych od wiatru. Kapusta dobrze znosi krótkotrwałe spadki temperatur, bowiem jej nasiona kiełkują już w temperaturze 5 - 10°C [83 - 84], jednak optymalna temperatura wzrostu kapusty to około 18 - 20°C. Niestety kapusta podatna jest na działanie wielu chorób i szkodników, wśród których należy wymienić: kiłę kapuścianą, zgnilizny, szarą pleśń, bielniki oraz mszyce. W związku z tym

zalecane jest, aby uprawa kapusty na tym samym miejscu, była prowadzona nie dłużej niż pięć lat [84].

Obecnie znana jest bardzo duża liczba odmian kapusty białej. Odmiany kapusty różnią się długością okresu wegetacji i pod tym względem podzielone są na 4 główne grupy: wczesne (55-70 dni), średnio wczesne (80 – 110 dni), średnio późne (115 - 130 dni) i późne (135 - 165dni). Na rysunku 6, przedstawiono w sposób schematyczny informacje literaturowe na temat terminu sadzenia oraz zbioru kapust odmian wczesnych, średnio wczesnych oraz późnych.



RYSUNEK 6. Schemat procesu sadzenia oraz zbioru kapust odmian wczesnych, średnio wczesnych oraz późnych

Jak powszechnie wiadomo kapusta jest źródłem wielu minerałów: sodu, potasu, magnezu, miedzi, siarki, żelaza, jodu, karotenów, a także witamin A, D, B1, B2 i B6. Z tego względu gości ona na stołach pod wieloma postaciami jako bigos, kapusta z grochem, gołąbki, kiszona kapusta, surówka z kapusty, itd. Jednak kapusta może zostać wykorzystana nie tylko w branży żywieniowej, ale także w oczyszczaniu środowiska. W oparciu o wyniki badań można stwierdzić, że kapusta wykazuje zdolność do pobierania jonów metali ciężkich

z roztworu glebowego [85]. W przypadku wysokiej efektywności w tym procesie, roślina ta może być przydatna w rekultywacji terenów zdegradowanych na drodze fitoremediacji.

Dla zabiegów fitoremediacyjnych znaczący jest fakt, że kapusta biała daje wysoki plon, kształtujący się na poziomie około 150 - 300 ton/ha w ciągu około 3 miesięcy w stosunkowo małej objętości główki. Powoduje to duże pobieranie wody i rozpuszczonych w niej substancji przy zajmowaniu niewielkiej powierzchni uprawnej. Ponadto zbiór kapusty jest łatwy do przeprowadzenia. Można go wykonać przy użyciu tradycyjnych metod i narzędzi rolniczych. Dodatkowo w pierwszym roku uprawy kapusta nie kwitnie i nie owocuje, a w czasie zbioru liście kapusty nie kruszą się, dzięki czemu unika się wtórnego zanieczyszczenia gleby poprzez spadające kwiaty i owoce oraz kruszące się liście.

Z danych literaturowych wynika, że w przypadku roślin kapustowatych istnieje możliwość korzystniejszego zagospodarowania zanieczyszczonej biomasy po zakończeniu zabiegów fitoremediacyjnych. Należy w tym miejscu dodać, że jedną z przyczyn ograniczonego stosowania fitoremediacji jest powstawanie szkodliwego materiału roślinnego - biomasy, dla której wciąż nie opracowano odpowiedniej technologii zagospodarowania i unieszkodliwienia.

Kumulacja metali ciężkich w roślinach kapustowatych może stymulować proces wytwarzania wtórnych metabolitów siarkoorganicznych, tzw. glukozynolanów. Związki te, a szczególnie produkty ich rozpadu – izotiocyjaniany powstające pod działaniem endogennego enzymu mirozynazy, wykazują właściwości biobójcze wobec patogenów roślinnych (pasożytów, bakterii i grzybów). Ta właściwość izotiocyjanianów znalazła praktyczne zastosowanie w procesach biofumigacji gleb. Biofumigacja jest agrotechniczną techniką ochrony roślin polegającą na użyciu naturalnych związków chemicznych pochodzenia roślinnego o aktywności drobnoustrojowej. W związku z tym, biofumigacja może stanowić alternatywę do konwencjonalnie stosowanych środków syntetycznych do zwalczania pasożytów roślin. Cennym źródłem izotiocyjanianów w przypadku podwyższonej syntezy glukozynolanów może być kapusta [86, 87]. Możliwość wykorzystania kapusty w procesach fitoremediacyjnych jako narzędzie do usuwania zanieczyszczeń środowiskowych, głównie metali ciężkich oraz w procesach biofumigacyjnych jako surowiec do produkcji naturalnego środka ochrony roślin, czynią kapustę bardzo obiecującym materiałem badawczym.

5.3 Mechanizm pobierania metali ciężkich przez rośliny

Rośliny pobierają metale ciężkie w zależności od ich środowiska bytowania: z gleby, wody, powietrza, pożywki. Rośliny lądowe pobierają jony metali ciężkich głównie z roztworu glebowego poprzez system korzeniowy. Wykazują one również zdolność do absorbowania ich z powietrza atmosferycznego przez aparaty szparkowe i powierzchnie liści w postaci gazowej lub jako metale rozpuszczone w wodzie opadowej. Rośliny wodne pobierają jony metali przez korzenie oraz pędy zanurzone w wodzie, których kutikula jest słabo rozwinięta i nie stanowi bariery dla przenikania jonów metali do apoplastu i komórek rośliny [88].

Proces pobierania i kumulacji w tkance korzenia roślin jonów metali ciężkich może zachodzić na drodze absorpcji biernej, która jest procesem nieselektywnym tzn. dotyczy wszystkich jonów obecnych w roztworze glebowym oraz na drodze absorpcji aktywnej (metabolicznej), która jest procesem selektywnym, a to oznacza, że tylko niektóre jony mogą swobodnie przenikać w głąb korzenia drogą dyfuzji, a znaczna większość wymaga nakładu energii. Jednak niezależnie od charakterystycznego dla danego metalu sposobu absorpcji, przekroczenie w roztworze glebowym pewnych jego stężeń progowych powoduje automatyczne nasilenie pobierania biernego, wprost proporcjonalne do zawartości danego pierwiastka w podłożu [89].

Biodostępność jonów metali ciężkich dla roślin zależy także od zachodzących między nimi interakcjami (rysunek 7) [89]. Oddziaływania te mogą mieć charakter [88]:

- antagonistyczny – polegający na ograniczeniu pobierania jednego pierwiastka w obecności innego, np. antagonizm Cu i Cd wobec Ca, Mn i Zn u *Pinus pinea*,
- synergistyczny – polegający na zwiększeniu pobierania jednego składnika wobec obecności innego, np. synergizm Cu i Cd w pobieraniu z roztworu glebowego i akumulowanie w tkankach *Cucumis dativeus*,
- obojętny – w którym obecność jednych jonów nie wpływa na pobieranie pozostałych z podłoża, np. pobieranie K niezależnie od wysokich dawek Cu u *Zea mays*.

Mechanizm pobierania jonów metali ciężkich z roztworu glebowego przez korzenie roślin jest wypadkową kilku procesów, takich jak: wymiana kationowa przez błony komórkowe, transport wewnątrzkomórkowy, a także procesy ryzosfery [6]. Główną rolę w degradacji zanieczyszczeń odgrywa strefa korzeniowa roślin, wydzielając takie związki jak: cukry, kwasy organiczne, aminokwasy, które zwiększają biodostępność metali, a tym samym powodują ich większe nagromadzenie w roślinie. Natomiast poprzez wydzielanie kwasów organicznych, alkoholi, cukrów oraz enzymów, rośliny wspomagają rozwój mikroflory

glebowej. Udział mikroorganizmów w technologii fitoremediacji polega głównie na produkcji białek, enzymów i biokatalizatorów [38, 90]. Zgodnie z informacjami literaturowymi, pobrane z roztworu glebowego metale akumulują się w większej ilości w korzeniach niż w pędach, proporcjonalnie wraz ze wzrostem ich zawartości w podłożu. W korzeniach metale wiązane są głównie w ścianie komórkowej. Natomiast mniej metali stwierdzono w obszarze protoplastu [88].

Metale w formie jonowej (rozpuszczalnej w wodzie) pobrane w strefie korzeniowej przedostają się do wnętrza komórek korzenia za pośrednictwem transportu przez apoplast³ [91] lub symplast⁴ [91]. Początkowo metale ciężkie przechodzą przez przepuszczalną dla substancji rozpuszczalnych epidermę apoplasty. Bariere w dalszym apoplastycznym transporcie stanowi endoderma, gdyż komórki tej warstwy posiadają zgrubienia (pasma Caspary'ego) stanowiące nieprzepuszczalną warstwę dla wody i rozpuszczonych w niej jonów metali [91]. Dalsza droga metali możliwa jest jedynie z wykorzystaniem symplastu. Po wnikięciu do symplastu jony metali ulegają procesowi kompleksowania przez niskocząsteczkowe ligandy. Do głównych chelatorów jonów metali ciężkich u roślin zalicza się: glutation, fitochelatyny, kwasy organiczne, aminokwasy [91] (tabela 6). W fitoremediacji oprócz pobierania jonów metali, strategiczne znaczenie ma także proces ich detoksykacji, który jest związany głównie z syntezą związków z grupy białek wiążących metale. Związane przez ligandy jony stają się nienaładowane i obojętne, a przez to ich toksyczny wpływ na komórkę jest znacząco zredukowany. Utworzone w ten sposób kompleksy są transportowane do miejsca, gdzie magazynowane są zbędne produkty przemiany materii, czyli do wakuoli lub apoplastycznych przedziałów komórki [28, 92].

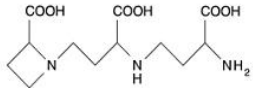
³Apoplast - przestwory międzykomórkowe, ściany komórkowe, martwe komórki

⁴Symplast - cytoplazma poszczególnych komórek połączonych plazmodesmami

TABELA 6. Charakterystyka głównych chelatorów jonów metali ciężkich

NAZWA ZWIĄZKU	BUDOWA	CHARAKTERYSTYKA	LITERATURA
<p>FITOCHELATYNY (PC, ang. <i>phytochelation</i>)</p>	<p>Małocząsteczkowe polipeptydy o ogólnej strukturze: (γ-Glu-Cys)$_n$Gly, gdzie $n = 2 - 11$. Znane są także inne homologi fitochelatyn które w swojej cząstce zamiast glicyny zawierają, inny aminokwas – serynę, alaninę czy też kwas glutaminowy.</p>	<p>Zdolne do wiązania metali ciężkich przez grupy sulfidowe reszt cysteinyłowych. Uważa się, że fitochelatyny u roślin wrażliwych biorą udział w detoksykacji jonów metali ciężkich, podczas krótkiej ekspozycji na ich wysokie stężenia. Natomiast u roślin o wysokim poziomie tolerancji, pomimo obserwowanej indukcji syntezy fitochelatyn wywołanej obecnością metali ciężkich, rola fitochelatyn w ich neutralizacji zdaje się mieć mniejsze znaczenie dla odporności. Po związaniu metalu przez fitochelatyny powstają oligomeryczne struktury, w których jony metali są kompleksowane i w tej postaci transportowane z cytozolu do wakuoli.</p>	<p>[91, 93, 94]</p>
<p>METALOTIONEINY (MT, ang. <i>metallothionein</i>)</p>	<p>Białka o małej masie cząsteczkowej bogate w cysteinę. Strukturę roślinnych metalotionein tworzą dwie domeny (A i B) sprzężone dimerem lizynowym, które razem są zdolne do związania od 7 do 11 dwuwartościowych jonów metal.</p>	<p>Reszty cysteiny ze względu na ugrupowania sulfidowe odgrywają główną rolę w procesie wiązania jonów metali ciężkich. Metalotioneiny wykazują duże powinowactwo do metali, zarówno tych niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania komórek, jak i tych toksycznych. Ponadto silniej wiążą metale szkodliwe, co może mieć związek z bardziej efektywnym usuwaniem zagrożenia ze środowiska komórki i jej ochroną. Natomiast niezbędne metale są słabiej związane z metalotioneinami, prawdopodobnie dlatego, by mogły być elastyczniej wykorzystywane w razie potrzeby w procesach komórkowych.</p>	<p>[95, 96]</p>

TABELA 6. c.d.

<p>GLUTATION (GSH, ang. <i>glutathione</i>)</p>	<p>Tripeptyd złożony z kwasu glutaminowego, cysteiny i glicyny.</p>	<p>W procesach detoksykacji metali wykorzystywany jest nukleofilowy charakter grupy sulfidowej glutationu, która stanowi miejsce przyłączenia związków elektrofilowych, ale także jonów metali. Glutation ma dzięki temu zdolność wiązania jonów metali ciężkich z utworzeniem koniugatów, które są następnie transportowane do wakuoli, co stanowi jeden z mechanizmów ochronnych roślin przed szkodliwym działaniem metali. Ponadto glutation bierze udział w neutralizacji reaktywnych form tlenu, powstających w reakcji Fentona przy udziale jonów metali przejściowych.</p>	<p>[97]</p>
<p>KWASY ORGANICZNE: (najefektywniejsze ligandy - kwas cytrynowy, kwas jabłkowy, kwas szczawiowy, kwas malonowy)</p>	<p>R-COOH R – alifatyczna reszta węglowodorowa</p>	<p>Dzięki obecności reaktywnych grup funkcyjnych zawierających O, N lub S tworzą wiązania z jonami metali. Stwierdzono, że wzrost stężenia metali ciężkich jest związany ze wzmożoną syntezą kwasów organicznych. Przykładowo kwas cytrynowy jest związkiem kompleksującym dla Cd^{2+} i Zn^{2+} w niskim zakresie ich stężeń oraz dla Ni^{2+} u roślin hiperakumulatorowych.</p>	<p>[91, 98]</p>
<p>AMINOKWASY (np.histydyna)</p>	<p style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} H \\ \\ R - C - NH_2 \\ \\ COOH \end{array}$ </p> <p>R- grupa węglowodorowa</p>	<p>Histydyna wśród aminokwasów jest najlepiej znanym chelatorem jonów metali. Podobnie jak kwasy organiczne dzięki obecności reaktywnych grup funkcyjnych zawierających O, N oraz S tworzy ona wiązania z jonami metali głównie cynku i kadmu.</p>	<p>[91, 99]</p>
<p>NIKOTIANAMINA</p>		<p>Niebiałkowy aminokwas znany jako chelator jonów żelaza w organizmach roślinnych. Funkcjonuje jako chelator jonów żelaza, miedzi oraz cynku podczas transportu w floemie, jako chelator jonów cynku i miedzi podczas transportu w ksylemie oraz jako chelator jonów żelaza podczas rozładunku ksylemu.</p>	<p>[91 - 100]</p>

5.4 Mechanizmy przystosowania roślin do wysokich poziomów stężeń metali w podłożu

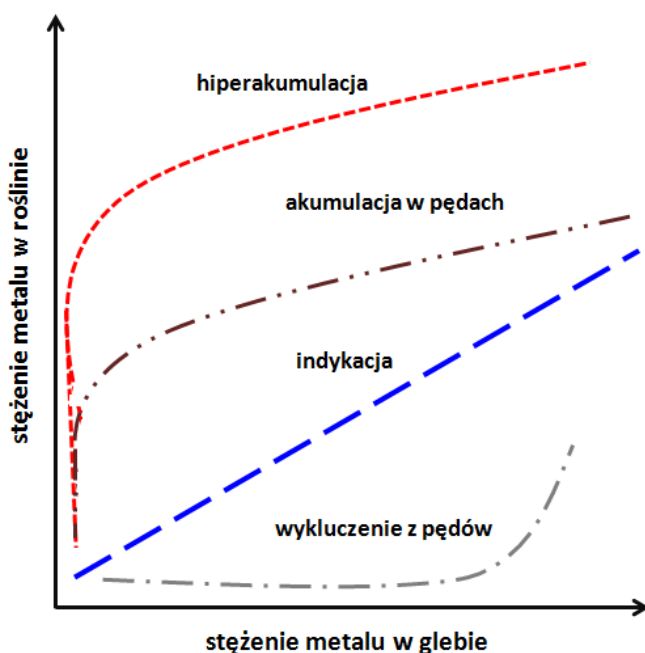
Rośliny żyjące na glebach bogatych w metale wykształciły dwa mechanizmy przystosowawcze [61, 101 - 102]:

- ✓ unikanie pobierania czynnika stresowego, czyli metali ciężkich (z ang. *true exclusion*)
- ✓ akumulacja metalu/metali w poszczególnych organach.

Mechanizm wykluczania polega na ograniczeniu pobrania i utrzymywania niskiego poziomu metalu w roślinie mimo jego dużej zawartości w glebie. Natomiast po przekroczeniu „krytycznego stężenia” metalu w środowisku, mechanizm ten zostaje zaburzony. Od tego momentu rozpoczyna się niekontrolowany transport metali do organów roślinnych.

W przypadku drugiego sposobu unikania czynnika stresowego można wyróżnić następujące rodzaje tego mechanizmu:

- ✓ wykluczanie z pędów (z ang. *shoot exclusion*) – polega na pobieraniu i gromadzeniu metalu/metali w korzeniach oraz na ograniczaniu ich transportu do pędów roślin. Taki rodzaj mechanizmu tolerancji stwierdzono w odpornych na metale (Zn, Ni, Cd, Pb, Tl) populacjach *Silene maritima*, *S. cucubalus*, *S. vulgaris*, *Hordeum murinum*, *Achillea nobilis*, *Erysimum crepidifolium*, *Solanum tuberosum*, *Brassica oleracea*, *Armeria maritima*, *Plantago lanceolata*, *Thlaspi praecox*, *Medicago lupulina* [61, 103 – 105],
- ✓ akumulacja w pędach – polega na gromadzeniu metalu/metali w częściach nadziemnych w ilościach wyższych niż zawartość w korzeniach (stężenie metalu w pędach/stężenie metalu w korzeniach > 1). Taki mechanizm przystosowania do wysokich zawartości metali ciężkich w podłożu wykształciły między innymi rośliny uprawne. Ponadto do grona tych roślin zalicza się także rośliny tzw. hiperakumulatory (które zostały opisane w rozdziale 5.2) oraz rośliny wskaźnikowe (indykatory), które pobierają i akumulują metale w pędach, proporcjonalnie do ich zawartości w glebie. Na rysunku 7 przedstawione schematycznie poszczególne strategie akumulacji metali przez rośliny.



RYСУNEK 7. Zależności pomiędzy zawartością jonów metali ciężkich w glebie a ich zawartością w tkance rośliny [17, 101]

5.4 Parametry wykorzystywane do oceny wydajności procesu fitoekstrakcji

Do oceny stopnia i kierunku przemieszczania się jonów metali ciężkich w roślinach wykorzystuje się współczynnik przenoszenia (WP) i bioakumulacji (WB).

Współczynnik przenoszenia (WP) służy do określenia mobilności zanieczyszczeń w badanych roślinach. Wartość współczynnika oblicza się następująco:

$$WP = \frac{C_P}{C_K} \quad (2)$$

gdzie C_P – zawartość jonów metali ciężkich w tkankach pędów roślin, C_K – stężenie jonów metali ciężkich w korzeniach.

Wartość współczynnika bioakumulacji (WB) odzwierciedla zdolność roślin do pobierania jonów metali z roztworu gleby oraz informuje o przemieszczeniu się tego metalu z roztworu glebowego do części nadziemnych rośliny i korzeni. Wartość współczynnika oblicza się następująco [31]:

$$WB = \frac{C_{CN}}{C_G} \quad (3)$$

gdzie C_{CN} – zawartość jonów metali ciężkich w tkankach części nadziemnych roślin; C_G – stężenie jonów metali ciężkich w glebie.

Wartości tych współczynniki często wyraża się w procentach [31].

Według opinii niektórych naukowców tylko gatunki roślin dla których wartość WB i WP przyjmuje wartość powyżej 1 (100 %) posiadają potencjał do wykorzystania ich w procesach fitoremediacyjnych [106].

Do oceny przydatność danej rośliny w procesie fitoekstrakcji stosuje się także wartość wynosu (WW) metali z gleby, którego wartość liczbową można określić na podstawie poniższego równania [85]:

$$WW = \frac{C_{CN}}{1000} \times P [kg/ha] \quad (4)$$

gdzie C_{CN} - zawartość jonów metali ciężkich w nadziemnych częściach roślin [mg/kg]; P - plon rośliny uzyskany z jednego hektara pola [kg/ha].

5.5 Zalety i ograniczenia technologii fitoremediacyjnych

W ostatnich latach został dokonany ogromny postęp w zwiększaniu efektywności i jakości fitoremediacji. Jednak technologia ta, oprócz wielu zalet, ma także wiele niedoskonałości, co zostało bardzo dokładnie omówione na stronach licznych publikacji poświęconych temu procesowi. Informacje literaturowe na temat zalet i ograniczeń technologii fitoremediacji zestawiono w tabeli 7.

TABELA 7. Zalety i ograniczenia technologii fitoremediacyjnych [28, 82, 107 - 109]

ZALETY	OGRANICZENIA
-stosowana do zanieczyszczeń organicznych oraz nieorganicznych,	-konieczność doboru odpowiedniej rośliny,
-może być stosowana <i>in situ</i> oczyszczanie na miejscu występowania zanieczyszczenia, nie ma konieczności transportu zanieczyszczonej gleby do punktu oczyszczania,	-limitowana przez głębokość penetracji korzenia oraz biodostępność zanieczyszczeń,
-zaliczana do technologii pasywnych - niskie koszty inwestycyjne i eksploatacji,	-długotrwałość procesu oczyszczania (nawet kilkudziesięciu lat) w porównaniu do technologii klasycznych,

TABELA 7. c.d.

-technologia łatwa do wdrożenia i utrzymania,	-zależność procesu oczyszczania od klimatu i sezonowości,
-technologia przyjazna dla środowiska i ciesząca się dużą aprobatą ze strony społeczeństwa,	-w przypadku fitoekstrakcji powstała biomasa wymaga traktowania jako materiał niebezpieczny,
-technologia tańsza od konwencjonalnych technologii,	-istnieje ryzyko przedostania się metali do niezanieczyszczonych elementów środowiska oraz do łańcucha pokarmowego,
-stworzenie nowego rynku pracy dla gleboznawców, botaników, leśników, biochemików, biologów molekularnych, hydrogeologów.	- należy unikać wprowadzenia inwazyjnych i nieodpowiednich gatunków roślin, ponieważ obce gatunki mogą zachwiać bioróżnorodność.

Mimo tych ograniczeń, biorąc pod uwagę spalanie powstałej biomasy do produkcji ciepła i elektryczności, fitoremediacja może stać się jedną z najważniejszych technologii oczyszczania poszczególnych elementów środowiska. Nie ulega jednak wątpliwości, że dalszy postęp w dziedzinie fitoremediacji wymaga badań z udziałem ekspertów z wielu dziedzin nauki.

6. Informacje literaturowe o wybranych metodach analitycznych służących do oznaczania metali ciężkich w próbkach środowiskowych

Metody analityczne stosowane w analizie ilościowej można podzielić na chemiczne (wagowe i miareczkowe) i instrumentalne (fizykochemiczne i fizyczne).

Za pomocą metod wagowych oznaczyć można zawartość składników na podstawie analizy osadu strąconego z roztworu. Metody miareczkowe polegają natomiast na oznaczeniu zawartości analitu poprzez dodanie titrantu (roztworu o dokładnym znanym stężeniu) do roztworu go zawierającego. W celu rozpoznania momentu równowagowego do badanej próbki wprowadza się wskaźnik (indykator), który poprzez zmianę barwy pozwoli na detekcję tego momentu. Moment, w którym wskaźnik zmienia barwę, nazywa się punktem końcowym miareczkowania. Ilość oznaczanej substancji oblicza się na podstawie dokładnie zmierzonej objętości zużytego roztworu mianowanego [110].

Metody instrumentalne wymagają użycia dodatkowego sprzętu, przez co można je podzielić na metody bez wstępnego przygotowania próbki (oznaczenia wykonuje się wprost w badanej próbce) i ze wstępnym przygotowaniem próbki (próbka przed rozpoczęciem oznaczania wymaga wstępnej obróbki fizykochemicznej).

Wybór konkretnej techniki analitycznej uzależniony jest od wielu czynników takich jak rodzaj matrycy, poziom stężeń analitów, formy w jakich występują metale czy ilości próbek które muszą zostać poddane analizie. Do najczęściej stosowanych metod analitycznych służących do oznaczania metali ciężkich zalicza się:

- atomową spektrometrię absorpcyjną,
- spektrometrię mas ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie,
- spektrometrię emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie.

6.1 Atomowa spektrometria absorpcyjna

W metodzie absorpcji atomowej dokonuje się pomiaru ilości światła zaabsorbowanego przy danej długości fali w czasie przejścia promieniowania przez chmurę atomów wytworzonych w atomizerze. Stosowanie odpowiedniego źródła promieniowania oraz prawidłowy wybór długości fali, przy której mierzona jest absorbanca promieniowania, pozwala na selektywne oznaczenie danego pierwiastka, w obecności innych składników próbki [111].

Przyrządy stosowane do pomiaru absorpcji atomowej składają się z następujących niezbędnych elementów: źródła promieniowania, atomizera, układu dyspersyjnego, detektora oraz przetwornika sygnału.

Zadaniem źródła promieniowania jest emisja stabilnych linii rezonansowych danego pierwiastka o małej szerokości połówkowej pasma i o dużym natężeniu [12]. Idealne linie widma atomowego powinny być bardzo wąskie, rzędu 10^{-5} nm [111]. Stosowane są dwa rodzaje lamp [111]:

- lampa z katodą wnątkową, np. lampy HCL,
- lampa z wyładowaniem elektromagnetycznym, np. lampy wyładowcze EDL.

Podstawowym zadaniem atomizera stosowanym w spektrometrii absorpcyjnej jest wytworzenie wolnych atomów danego pierwiastka w stanie podstawowym i utrzymanie ich w przestrzeni absorpcyjnej⁵ tak długo, jak to możliwe [111]. Rozróżnia się kilka rodzajów atomizerów:

- atomizery płomieniowe, np. palnik wykorzystywane w technice F - AAS,
- atomizery elektrotermiczne, np. kuweta grafitowa wykorzystywane w technice GF - ASS,
- atomizery wodorkowe wykorzystywane w technice HG - AAS,

⁵ Przestrzeń absorpcyjna – obszar atomizera, w którym wytwarzane są wolne atomy i przez który przechodzi wiązka promieniowania.

- atomizery zimnych par wykorzystywane do oznaczenia rtęci w technice CV - AAS.

Monochromatory wykorzystywane w spektrometrii absorpcyjnej służą do wydzielenia wiązki promieniowania o określonej długości fali i skierowania jej do detektora. Funkcję monochromatora pełni najczęściej siatka dyfrakcyjna [111].

Rejestratory i komputery również pełnią ważną rolę w obsłudze spektrometru, ponieważ sterują oprogramowaniem, dobierają odpowiednie parametry oraz służą do obróbki statystycznej wyników i zaprogramowania procedury oznaczeń wszystkich pierwiastków.

Zakłócenia w tej metodzie mogą być spowodowane absorpcją cząsteczkową, rozpraszaniem promieniowania przez składniki matrycy i procesami emisji specyficznej i niespecyficznej. Tło w atomowej spektrometrii absorpcyjnej można korygować na wiele sposobów takich jak: metodą ślepej próby, metodą dwóch linii (spektrometr dwukanałowy), metodą Smith - Hieftie, można również wykorzystać lampę deuterową lub efekt Zeemana.

Atomowa spektrometria absorpcyjna jest metodą pośrednią dlatego konieczny jest etap kalibracji. Do tego celu sporządza się roztwory wzorcowe o określonym stężeniu badanego pierwiastka a następnie dokonuje pomiaru absorbancji i na tej podstawie wyznacza krzywą kalibracyjną.

Technika AAS ogranicza się głównie do badania zawartości pierwiastków metalicznych w próbkach. Ponadto wadą tej metody jest konieczność wymiany źródła promieniowania, jakim jest lampa, przy zmianie oznaczanego pierwiastka. Zalety tej metody to dobra odtwarzalność, krótki czas pomiaru, prosta obsługa, stosunkowo niski koszt aparatury i brak konieczności stosowania toksycznych i drogich odczynników. Metoda ta jest często używana do oznaczania metali ciężkich w próbkach środowiskowych.

6.2 Spektrometria mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej

ICP-MS jest techniką, w której wykorzystuje się pomiar intensywności strumienia jonów powstałych w plazmie. Jony wytworzone w plazmie sprzężonej indukcyjnie są następnie rozdzielone za pomocą analizatora ze względu na wartość ich stosunku masy do ładunku.

Można wyróżnić cztery główne etapy procesu zachodzącego w układzie pomiarowym ICP-MS. Pierwszym etapem jest wprowadzenie próbki i przeprowadzenie jej w aerozol. Następnie jonizacja w wysokotemperaturowej plazmie argonowej, gdzie związki są

fragmentowane na jony o charakterystycznym ładunku. Kolejnym etapem jest rozróżnienie mas, a następnie detekcja na podstawie wartości stosunku (m/z) [112].

W metodzie ICP – MS stosuje się kilka typów analizatorów, np. analizator magnetyczny, analizator z podwójnym ogniskowaniem, analizator czasu przelotu lub kwadrupolowy spektrometr mas. Rolę detektora w spektrometrii mas ze wzbudzeniem w plazmie pełnią wyłącznie powielacze jonów, najczęściej elektronów.

ICP – MS jest metodą o wysokiej czułości i dużej selektywności. Przy oznaczeniach nie używa się elektrod (brak zanieczyszczeń). Metoda ta pozwala oznaczać zarówno składniki główne jak i śladowe w tej samej próbce, a także umożliwia analizę jedno – i wielopierwiastkową. Metoda charakteryzuje się niską wartością granicy oznaczalności, dlatego przed przystąpieniem do analizy należy usunąć substancje przeszkadzające. Jest także wysoce kosztowna (aparatura, eksploatacja), wymaga stosowania argonu o wysokiej czystości.

6.3 Spektrometria emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie

W metodzie optycznej ICP - OES analizowana próbka w postaci roztworu wprowadzana jest do układu rozpylającego (rozpylacza), gdzie powstaje aerozol, który następnie jest przenoszony przez gaz nośny (argon) do palnika plazmowego. W gorącej plazmie próbka jest rozbijana na atomy, które ulegają procesowi wzbudzenia i emisji promieniowania elektromagnetycznego charakterystycznego dla każdego pierwiastka. Promieniowanie to następnie przechodzi do monochromatora gdzie ulega rozszczepieniu na poszczególne linie i trafia do detektora, którym jest fotopowielacz [113].

Metoda ta stosowana jest do oznaczeń 70-80 pierwiastków. Natomiast nie można jej stosować do oznaczenia [113]:

- helowców - stanowią naturalne zanieczyszczenie gazu nośnego –argonu,
- tlenu, wodoru, azotu i węgla – stanowią zanieczyszczenia argonu,
- pierwiastków radioaktywnych – z powodu ryzyka skażenia radioaktywnego.

7. Opis założeń projektu AGROBIOKAP

Badania prowadzone w ramach rozprawy doktorskiej były częścią projektu „Wykorzystanie kapusty białej na potrzeby fitoremediacji i biofumigacji gleby (AGROBIOKAP)” realizowanego w okresie 01.04.2007 – 01.07.2013 – współfinansowanego

przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007 - 2013.

Celem projektu było opracowanie innowacyjnej, ekonomicznej technologii fitoremediacji terenów zdegradowanych oraz przygotowanie gleby na potrzeby rolnictwa, w tym rolnictwa ekologicznego. Kandydatem wybranym do zrealizowania powyższych celów był najpopularniejszy przedstawiciel roślin kapustowatych - kapusta biała. W celu określenia właściwości fitoekstrakcyjnych różnych odmian kapusty białej wykorzystywane były uprawy dwóch typów: *kontrolowana uprawa* w komorze zwanej fitotronem, gdzie gleba była zanieczyszczana w sposób sztuczny poprzez dodatek znanej ilości metali ciężkich (kadmu i cynku) oraz *uprawa na gruntach* zlokalizowanych w miejscowościach o różnym poziomie antropopresji. Ze wszystkich upraw zbierane były próbki gleb oraz kapusty na niej uprawianej, w celu oznaczenia poziomu zawartości metali ciężkich. Określono również skład granulometryczny oraz odczyn wszystkich próbek gleb. W ramach projektu sprawdzono reakcje fizjologiczne kapusty pochodzącej z kontrolowanych upraw wazonowych na stres wywołany przez metale ciężkie. Badania te oraz badania dotyczące właściwości fizykochemicznych próbek gleb zostały przeprowadzone przez zespoły badawcze dr hab. inż. Renaty Bączek – Kwinty oraz dr hab. inż. Jacka Antonkiewicza z Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja.

Zrealizowanie powyższych założeń umożliwiłoby zalecenie kapusty białej jako niewymagającego, taniego i bezpiecznego dla środowiska remediatora oczyszczającego glebę z metali ciężkich.

Druga część projektu miała na celu opracowanie nowoczesnej technologii pozyskania substratów do produkcji naturalnego środka ochrony roślin – Biopreparatu. Jako surowiec do pozyskania Biopreparatu wykorzystano soki uzyskane z kapusty uprawianej na terenach, gdzie prowadzone były uprawy w celu usunięcia metali ciężkich (fitoremediacja).

W celu dobrania parametrów procesu technologicznego gwarantujących pełne usunięcie szkodliwych substancji z biopreparatu, był on sprawdzany pod kątem zawartości metali ciężkich, i azotanów (III i V). Prowadzone były również badania analityczne ukierunkowane na oznaczenie zawartości substancji bioaktywnych z grupy produktów rozkładu glukozynolanów oraz przeciwutleniaczy w surowcu roślinnym i Biopreparacie, od których składu i zawartości zależała aktywność biologiczna biopreparatu. Badania te zostały przeprowadzone przez naukowców Politechniki Gdańskiej.

W ramach projektu naukowcy z Politechniki Gdańskiej podjęli próbę opracowania technologii zagospodarowania powstałej biomasy kapusty (wytłoki) po zakończeniu procesu

fitoremediacyjnego. Idea maksymalnego zagospodarowania biomasy kapusty po zakończeniu procesu fitoremediacyjnego podnosi potencjał kapusty w tym procesie, a sam proces oczyszczania gleby czyni bezodpadowym.

Autorka niniejszej rozprawy doktorskiej chciałaby w tym miejscu zaznaczyć, że celem projektu, jak i niniejszej rozprawy doktorskiej był wybór **optymalnej odmiany kapusty głowiastej**, która zapewniłaby skuteczne usunięcie metali ciężkich z gleby oraz dla której mogłaby zostać opracowana wydajna, ekonomiczna oraz bezodpadowa technologia zagospodarowania powstałego odpadu w postaci soku oraz wyłoków. W związku z tym, w ramach projektu oraz niniejszej rozprawy doktorskiej wnioskowanie o wyborze odpowiedniej odmiany kapusty do procesu fitoremediacji gleby z metali ciężkich, opierało się na wynikach badań dotyczących:

- ✓ zawartości metali ciężkich w próbkach gleb oraz kapust,
- ✓ składu granulometrycznego oraz odczynu wszystkich próbek gleb,
- ✓ zawartości substancji bioaktywnych w sokach pozyskanych z różnych odmian kapusty.

Tak jak zostało wspomniane powyżej, badania dotyczące składu granulometrycznego oraz odczynu wszystkich próbek gleb i reakcji fizjologicznej kapusty wywołanej przez metale ciężkie oraz dotyczące zawartości substancji bioaktywnych w sokach uzyskanych z kapusty, zostały wykonane przez grupę naukowców odpowiednio Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja oraz Politechniki Gdańskiej, oraz udostępnione dzięki ich życzliwości na potrzebę niniejszej rozprawy doktorskiej.

II. CEL I ZAKRES PRACY

Stan środowiska glebowego jest zagrożony przez emisję z różnych gałęzi przemysłu, szerokiego spektrum substancji organicznych i metali. Pomimo podjętych szeregu działań mających na celu ograniczenie ilości ksenobiotyków wprowadzanych do środowiska, problem ten jest nadal aktualny ze względu na dużą trwałość niektórych zanieczyszczeń. Prowadzą one do niekorzystnych zmian w krajobrazie naturalnym, zanieczyszczenia wód gruntowych i powierzchniowych oraz spadku żyzności gleb. Na większości obszarów uprawnych można zaobserwować wzrost stężenia metali ciężkich w glebie, co w efekcie ma powszechny niekorzystny wpływ na jakość produktów żywnościowych i zdrowie człowieka. Dlatego też, coraz większego znaczenia nabiera rekultywacja terenów zanieczyszczonych. Znane

dotychczas tradycyjne technologie remediacyjne okazały się zbyt czasochłonne oraz kosztowne, a zastosowanie ich wiąże się z wprowadzaniem do środowiska substancji nie zawsze ekologicznie obojętnych. Stale więc poszukuje się metod bardziej efektywnych i ekonomicznych. W związku z tym, niezbędne wydaje się prowadzenie prac badawczych ukierunkowanych m.in. na opracowaniu wydajnej, bezpiecznej dla poszczególnych elementów środowiska technologii remediacyjnych. Do takich technologii zaliczana jest fitoremediacja. Początkowo w procesach fitoremediacyjnych zastosowanie miały jedynie rośliny, które wykazywały zdolność do intensywnego pobierania zanieczyszczeń. Jednak ze względu na ich mały przyrost biomasy, coraz więcej uwagi poświęca się roślinom z grupy „niehiperakumulatorów”, które pobierają przeciętne ilości metali z gleby, ale dają bardzo wysoki plon biomasy. Oczekuje się, że rośliny o dużej biomacie będą wydajnymi fitoremediatorami.

Na podstawie informacji zawartych w literaturze, wynika, że rośliny z rodziny kapustowatych (*Brassicaceae*) oprócz powszechnie znanego wykorzystania w celach konsumpcyjnych znajdują także zastosowanie w remediacji środowiska. Wynika to głównie ze zdolności zawartych w nich związków siarkoorganicznych (fitochelatyny, glutation, wyspecjalizowane białka metalotioneiny) do pobierania jonów metali ciężkich i ich akumulacji w postaci nieszkodliwej dla roślin. Ta cecha spowodowała, że proponuje się wykorzystanie roślin kapustowatych do fitoremediacji.

Celem niniejszej pracy była ocena efektywności kapusty białej w procesie fitoremediacji gleb o podwyższonej zawartości metali ciężkich. W przypadku wysokiej efektywności roślina ta może być wykorzystana w rekultywacji terenów zdegradowanych, silnie zanieczyszczonych metalami ciężkimi (np. użytki rolne, grunty leśne, nieużytki i grunty zabudowane w miejscach przy ruchliwych szlakach komunikacyjnych oraz centrach przemysłowych) oraz do przygotowania gruntów na potrzeby rolnictwa ekologicznego.

Dodatkowo wysoka efektywność kumulacji metali ciężkich w kapuście białej umożliwi wypromowanie tej rośliny jako taniego i dobrego bioakumulatora jonów metali ciężkich.

Postawiony cel rozprawy doktorskiej realizowano poprzez wykonanie następujących zadań:

- oznaczenie zawartości metali ciężkich w próbkach gleb oraz w próbkach poszczególnych odmian kapusty białej (liści i głabów) w celu określenia ich poziomów zawartości,
- ocena wpływu różnych poziomów cynku i kadmu na ich zawartość i mobilność w poszczególnych częściach kapusty głowiastej,

- określenie wpływu różnych odmian kapusty głowiastej uprawianej w tych samych warunkach na wydajność fitoremediacji,
- porównanie tej samej odmiany kapusty pochodzącej z różnych upraw pod kątem fitoremediacji metali ciężkich z gleb,
- wyselekcjonowanie odmiany kapusty najbardziej optymalnej dla procesu fitoremediacji,
- określenie wpływu poszczególnych parametrów fizykochemicznych na biodostępność jonów metali ciężkich dla poszczególnych tkanek wybranej kapusty do zabiegów fitoremediacyjnych,
- statystyczne opracowanie wyników.

Wyniki badań uzyskane podczas realizacji powyższych zadań dostarczą informacji na temat możliwości włączenia odpowiedniej odmiany kapusty białej do procesu fitoekstrakcyjnego oraz pozwolą poszerzyć wiedzę na temat tego procesu.

III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Odczynniki i aparatura

1.1 Odczynniki i wzorce

- roztwór wzorcowy Hg – MSHG – 100 µg/g, stężenie $100,12 \pm 0,27$ mg/ml w 3,3 % HCl, *Inorganic Ventures, Inc.* (USA)
- roztwór wzorcowy Cu²⁺, 1000 ± 2 [µg/ml] w 5% HNO₃, *J.T. Baker* (Holandia)
- roztwór wzorcowy Cd²⁺, 1000 ± 2 [µg/ml] w 5% HNO₃, *J.T. Baker* (Holandia)
- roztwór wzorcowy Pb²⁺, 1000 ± 4 [mg/l] w 2% HNO₃, *Fluka Analytical, Sigma-Aldrich Chemie GmbH* (Francja)
- roztwór wzorcowy Zn²⁺, 1000 ± 2 [µg/ml] w 5% HNO₃, *J.T. Baker* (Holandia) (dla AAS)
- L-Cysteina, 98 %, *Nacalai Tesque, Inc.* (Japonia)
- dodatek B (aktywowany tlenek glinu), *Wako Pure Chemical Industries, Ltd.* (Japonia)
- dodatek M (węglan sodu + wodorotlenek wapnia), *POCH* (Polska)
- roztwór buforowy pH $7,00 \pm 0,05$, *POCH* (Polska)
- modyfikator 1% NH₄H₂PO₄, 1% HNO₃ 100 ml, *CPI International* (USA)
- woda dejonizowana

- kwas azotowy 65%, *Merck KGaA* (Niemcy)
- nadtlenek wodoru 30%, *MerckKGaA* (Niemcy)
- certyfikowany materiał odniesienia BCR-679, całkowita zawartość Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sr, Zn, Hg, Sb, Tl w kapuście białej, IRMM, *Geel* (Belgia)
- laboratoryjny materiał odniesienia LRM, całkowita zawartość Hg, Cu, As, Ba, Cd, Co, Ni, Cr, Pb, V, Zn, Mo, Mn, Mg, Ca, Fe, Sn w glebie, Wydział Chemiczny, PG (Polska)

1.2 Aparatura i sprzęt laboratoryjny

Podczas badań korzystano z następującego sprzętu laboratoryjnego:

- kolby pomiarowe z tworzywa sztucznego (PMP) (poj. 25 ml, 50 ml, 100 ml) – *Brand* (Niemcy)
- pipety z tworzywa sztucznego (PP) (poj. 2 ml, 5 ml, 10 ml) – *Brand* (Niemcy)
- pipety automatyczne (poj. 20-200 μ l i 100-1000 μ l) – *Brand* (Niemcy)
- zlewki z tworzywa sztucznego
- probówki plastikowe z zamknięciem o pojemności 15 ml
- moździerz agatowy – *C. Giese KG.* (Niemcy)
- łożeczki porcelanowe – *Nippon Instruments Corporation* (Japonia)
- waga elektroniczna (odczyt 0,1 mg – 220 g, odtwarzalność +/- 0,1 mg, liniowość +/- 0,2 g) - *Sartorius* (Niemcy)
- piec do wyprężania łożek ceramicznych (1150°C, 400V, 20.1A, 50/60Hz) – *Heraeus* (Niemcy)
- dejonizator wody Millipore, *Milli-Q Water Purification System* (USA)
- liofilizator –Alpha 1-4 LD plus, Alpha 2-4 LSC, *Christ*
- mineralizator mikrofalowy Multiwave 3000, *Anton Paar* (Austria)
- atomowy spektrometr absorpcyjny z atomizacją elektrotermiczną, *SavantAA Z, GBC Scientific Equipment* (Australia)
- atomowy spektrometr absorpcyjny z atomizacją płomieniową wyposażony w deuterową korekcję tła typu Ultra - Pulse, *SenSAA , GBC Scientific Equipment* (Australia)
- analizator rtęci MA - 2000, *Nippon Instruments Corporation* (Japonia)

2. Charakterystyka analizowanych próbek

Materiał badawczy stanowiły próbki gleb oraz próbki różnych odmian kapusty białej (liście i głąby) pochodzące z trzech rodzajów upraw:

- wazonowych - prowadzonych w komorze do uprawy roślin zwanej fitotronem, przez zespół badawczy Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie, gdzie gleba została zanieczyszczona w sposób sztuczny poprzez dodatek znanej ilości jonów kadmu i/lub cynku tak, by uzyskać stężenia charakterystyczne dla umiarkowanego i wysokiego zanieczyszczenia gleby,
- polowych - prowadzonych na gruntach zlokalizowanych w miejscach o różnym poziomie antropopresji,
- polowych – z dodatkiem związków chelatujących, takich jak kwas cytrynowy (CA) oraz kwas etylenodiaminodibursztynowy (EDDS) (fitoekstrakcja wspomagana).

Próbki kapust oraz gleb uzyskano na potrzeby projektu AGROBIOKAP współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego. Próbki pochodziły z sezonów wegetacyjnych lat 2010 - 2012.

2.1 Uprawa wazonowa

W uprawach wazonowych nasiona kapusty (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* f. *alba*) trzech odmian: Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza oraz Amager Polna wysiano do gleby, a uzyskane sadzonki przepikowano do wazonów o pojemności 10 dm³ z glebą pobraną z poletek doświadczalnych (gleba – czarnoziem). Sadzonki poszczególnych odmian kapusty białej uprawiano w trzech sezonach wegetacyjnych. W sezonach wegetacyjnych lat 2010 i 2011, sadzonki poszczególnych odmian kapusty uprawiano na glebach zanieczyszczonych przez jony Zn i/lub Cd poprzez dodatek wodnych roztworów soli: cynku ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) i kadmu ($CdSO_4 \cdot 8H_2O$) na dwóch poziomach: dla cynku odpowiednio 50 i 200 mg Zn/kg s.m. gleby, dla kadmu odpowiednio 10 i 40 mg Cd/kg s.m. gleby. Natomiast w sezonie wegetacyjnym roku 2012, uprawiano tylko kapustę odmiany Kamienna Głowa, która została wybrana jako najbardziej optymalna do zabiegów fitoremediacyjnych. Sadzonki kapusty tej odmiany zarówno dla upraw wazonowych jak i polowych (opis w podrozdziale 2.2 części doświadczalnej) pochodziły z jednego źródła – z produkcji ze Strzelna. Sadzonki tej kapusty uprawiano na glebach zanieczyszczonych przez cynk w ilości

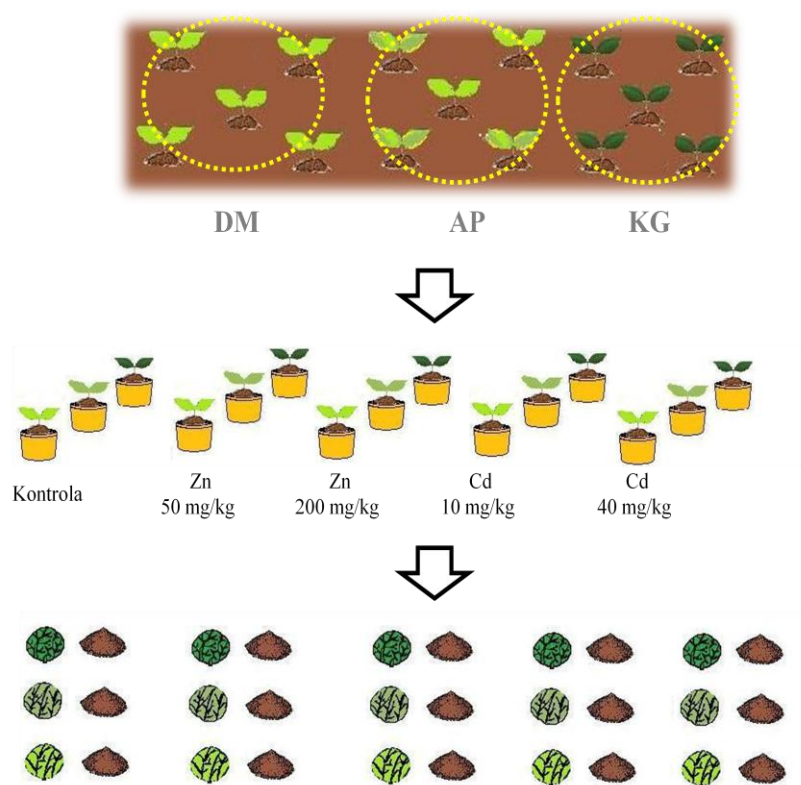
200 mg Zn/kg s.m. gleby oraz kadm w ilości 10 mg Cd/kg s.m. gleby oraz na glebie zanieczyszczonej obydwoma tymi metalami, czyli cynkiem w ilości 200 mg Zn/kg s.m. gleby i kadmem w ilości 10 mg Cd/kg s.m. gleby.

Uprawa kontrolna we wszystkich sezonach wegetacyjnych, prowadzona była na glebie bez dodatku zanieczyszczeń (cynku i kadmu). Roztwory soli metali dodano do wazonów dziesięć dni przed wysadzeniem sadzonek kapusty głowiastej. Schemat doświadczenia wazonowego przedstawiono na rysunku 8.

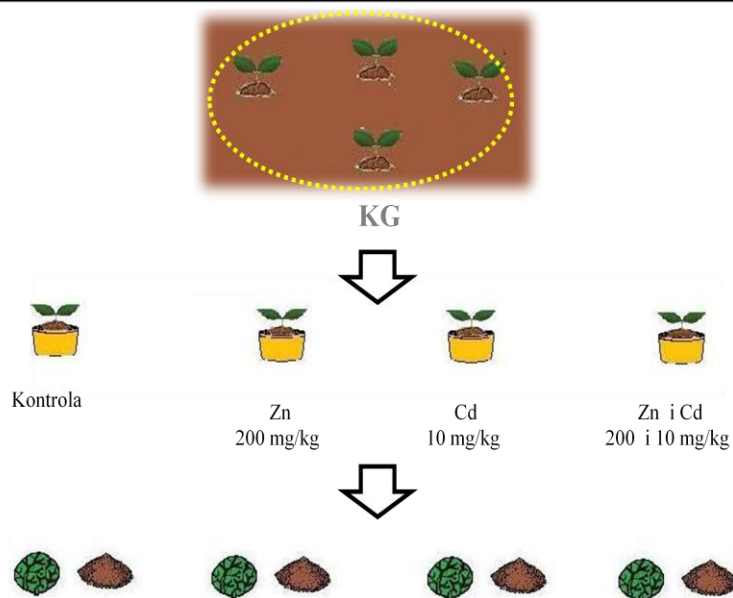
W okresie wegetacji roślin wszystkie uprawy nawożono mineralnie spełniając wymagania pokarmowe kapusty głowiastej: N ($\text{NO}_3 - \text{N} + \text{NH}_4 - \text{N}$) – 120 mg/dm³ (Kamienna Głowa, Amager Polna) i 105 mg/dm³ (Ditmarska Najwcześniejsza), P ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$) – 60 mg/dm³ (Kamienna Głowa, Amager Polna) i 50 mg/dm³ (Ditmarska Najwcześniejsza), K (KCl) – 180 mg/dm³ (Kamienna Głowa), 160 mg/dm³ (Ditmarska Najwcześniejsza). Kapusty podlewano wodą redestylowaną, utrzymując wilgotność gleby na poziomie 60 % maksymalnej pojemności wodnej. Temperatura wegetacji wynosiła 15/20° C (dzień/noc), fotoperiod 14 h dnia. Rośliny były podlewane codziennie w miarę ich potrzeby.

Uprawę kapust prowadzono średnio około 12 – 13 tygodni w przypadku odmiany Ditmarska Najwcześniejsza, 18 – 19 tygodni w przypadku odmiany Amager Polna oraz 20 - 22 tygodni w przypadku odmiany Kamienna Głowa.

Sezony wegetacyjne 2010 i 2011



Sezon wegetacyjny 2012



RYSUNEK 8. Schemat doświadczeń prowadzonych w warunkach kontrolowanych w fitotronie na terenie Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie w sezonach wegetacyjnych lat 2010, 2011 i 2012. Każda uprawa kapusty różnych odmian: Kamienna Głowa (KG), Ditmarska Najwcześniejsza (DN) oraz Amager Polna (AP), prowadzona na glebach o różnym stopniu zanieczyszczenia składa się z 4 wazonów

2.2 Uprawa polowa

W przypadku uprawy kapusty w ogródkach i na działkach (Czapielsk, Sosnowiec, Kraków) w sezonach wegetacyjnych lat 2010 i 2011, do procesów fitoremediacyjnych wybrano odmiany kapusty zgodne z odmianami uprawianymi w warunkach kontrolowanych: Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza oraz Amager Polna. Sadzonki tych odmian kapusty pochodziły z różnych źródeł, bowiem zostały zakupione z pobliskich targowisk. W przypadku uprawy kapusty na glebach należących do plantacji warzyw (Strzelno i Gdańsk), do zabiegów fitoremediacyjnych wybrano odmiany kapusty, których uprawa prowadzona była tam od kilku lat (Strzelno: Tukana, Gdańsk: Walbro, Vestri, Kilagreg, Ambrozja). Sadzonki tych odmian kapusty pochodziły z własnej produkcji.

W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki badań dla trzech odmian kapusty: Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza oraz Amager Polna, dla których jednocześnie prowadzona była uprawa w warunkach kontrolowanych. Natomiast dla odmian kapusty uprawianych na terenach plantacji warzyw w Gdańsku i Strzelnie (Tukana, Walbro, Vestri, Kilagreg, Ambrozja), nie przeprowadzono upraw w warunkach kontrolowanych, i z tego względu wyniki badań dla tych odmian nie zostały omówione w rozprawie. Zostały one przedstawione w formie tabeli umieszczonej w załączniku 1.

Po wyselekcjonowaniu optymalnej odmiany kapusty do zabiegów fitoremediacyjnych w kolejnym sezonie wegetacyjnym roku 2012, mając na uwadze fakt, że zewnętrzne czynniki środowiska mogą mieć bardzo duży wpływ, na jakość gleb, a tym samym, na zawartość związków w zebranej kapuście, sadzonki kapusty pochodziły z jednego źródła – z produkcji ze Strzelna.

Sadzonki uprawiano na glebach zlokalizowanych w miejscach o różnym poziomie zanieczyszczenia. W tabeli 8 przedstawiono charakterystykę poszczególnych gleb z uwzględnieniem odmian kapusty na nich uprawianych. Wybór miejsc uprawy podyktowany był dostępnością miejsc i chęcią współpracy właścicieli działek. Zadbano jednak, aby wybrane lokalizacje były zróżnicowane pod względem ekologicznym, w odniesieniu do warunków glebowych i aby uwzględnione zostały tereny charakteryzujące się różnymi warunkami środowiskowymi (np. różna odległość od centrum miasta, różny poziom nasłonecznienia, tereny podwyższonego zagrożenia skażeniem gleb - woj. śląskie).

Wybór miejsca zebrania próbek gleb i kapusty z danej uprawy miał charakter losowy. W tym celu do kampanii pobierania próbek zaangażowano studentów nie wprowadzając ich w szczegóły co do celu badań.

Zawartości metali ciężkich oznaczano w próbkach gleb przed i po uprawie kapusty oraz w próbkach kapust. Próbkę kontrolną stanowiła gleba pobrana z pobliskiego terenu, na którym nie uprawiano kapusty.

TABELA 8. Charakterystyka miejsc upraw polowych kapusty głowiastej

LOKALIZACJA	ODMIANA KAPUSTY			CHARAKTERYSTYKA TERENU	ZABIEGI AGROTECHNICZNE
	ROK				
	2010	2011	2012		
Czapielsk	KG	KG	KG	Gleba znajdująca się na terenie wśród lasów, z daleka od szos i zakładów przemysłowych.	Ręczne odchwaszczanie i usuwanie szkodników, opryski preparatem ekologicznym Spintor lub chemicznym Karate.
	DN	DN			
		AP			
Gdańsk	AM*	VES*	KG	Gleba znajdująca się na terenie plantacji warzyw należących do firmy Przetwórstwo Warzyw M. i R. Lutkiewicz S.C zlokalizowane na przedmieściach Gdańska, w dzielnicy Gdańsk - Orunia w niewielkiej odległości od ruchliwej trasy Gdańsk - Warszawa.	Uprawa przemysłowa prawdopodobnie stosowanie nawozów sztucznych.
	GREG*	KIL*			
	WAL*	WAL*			
Strzelno (koło Inowrocławia)	T*	T*	KG	Gleba znajdująca się na terenie obfitującym w plantacje warzyw.	Podlewanie naturalne, zależne od warunków atmosferycznych, nawożenie saletrą amonową.
Kraków Mydlniki	KG	KG	KG	Gleba znajdująca się na terenie miasta zaliczanego do najbardziej zanieczyszczonych miast w Polsce.	Ręczne odchwaszczanie i usuwanie szkodników, bez oprysków.
	DN	DN			
		AP			
Kraków Chelm		KG			Regularne podlewanie, nawożenie, odchwaszczanie, ręczne usuwanie szkodników.
		DN			
		AP			
Sosnowiec Milowice	KG		KG	Gleba znajdująca się na terenie Górnego Śląska - regionu o największej liczbie i znacznej powierzchni terenów zdegradowanych wymagających rewitalizacji.	Regularne podlewanie, odchwaszczanie, ręczne usuwanie szkodników.
	DN				
	AP				
Sosnowiec Maczki	KG		KG		
	DN				
	AP				

TABELA 8. c.d.

Sosnowiec Ożarowice	KG	KG	Gleba znajdująca się na terenie Górnego Śląska - regionu o największej liczbie i znacznej powierzchni terenów zdegradowanych wymagających rewitalizacji.	Regularne podlewanie, odchwaszczanie, ręczne usuwanie szkodników.
	DN			
	AP			
Sosnowiec Siemiona			KG	
Sosnowiec			KG	
Czeladź			KG	

*odmiany kapusty uprawiane na terenie plantacji warzyw, wyniki badań zawartości metali ciężkich w próbkach tych odmian kapusty zostały przedstawione w załączniku 1.

KG – Kamienna Głowa, DN – Ditmarska Najwcześniejsza, AP – Amager Polna, AM – Ambrozja, GREG – Gregorian, WAL – Walbro, VES – Vestri, KIL – Kilagreg, T – Tukana

2.3 Uprawa polowa z dodatkiem związków chelatujących

Uprawę polową kapusty odmiany Kamienna Głowa z dodatkiem kwasu cytrynowego jednowodnego i EDDS, przeprowadzono na glebie zlokalizowanej w dzielnicy Krakowa – Chełmnie w sezonie wegetacyjnym roku 2012. Sześć tygodni przed zbiorem, każdą roślinę podlano jednorazowo odpowiednio 200 ml/roślinę roztworu kwasu cytrynowego (50mM) oraz 200 ml/roślinę roztworu EDDS (50mM). Zabieg zastosowano na roślinach o wykształconych główkach. Temperatura powietrza wynosiła 17 - 20°C, pozostałe warunki - zachmurzenie umiarkowane, wilgotność względna – wysoka. Uprawę kontrolną stanowiły rośliny podlewane analogiczną ilością wody.

3. Procedury analityczne

W oparciu o informacje uzyskane ze źródeł literaturowych dotyczących oznaczania całkowitej zawartości pierwiastków w próbkach środowiskowych do badań wybrano technikę atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją:

- w płomieniu do oznaczenia zawartości Zn i Cd na poziomie zawartości mg/l,
- elektrotermiczną do oznaczenia zawartości Cd, Pb oraz Cu na poziomie zawartości µg/l.

Należą one do jednych z najczęściej stosowanych technik do oznaczania całkowitej zawartości pierwiastków w próbkach środowiskowych. Ich głównymi zaletami są:

- łatwy sposób wprowadzania próbki do przyrządu kontrolno – pomiarowego,
- krótki czas analizy próbek,
- wysoka selektywność,

- dobrze opracowana procedura dla oznaczania zawartości pierwiastków w próbkach środowiskowych.

W przypadku oznaczania całkowitej zawartości rtęci w próbkach środowiskowych zastosowano technikę atomowej spektrometrii absorpcyjnej z generowaniem zimnych par, ponieważ charakteryzuje się ona:

- wysoką selektywnością (pomiar prowadzony jest przy długości fali charakterystycznej dla rtęci – 253,7 nm; uwolniona z próbki rtęć ulega wzbogaceniu na złożu ze złotem – tworzy się amalgamat – reakcja selektywna dla rtęci),
- dużą powtarzalnością i dokładnością pomiaru,
- możliwością automatyzacji.

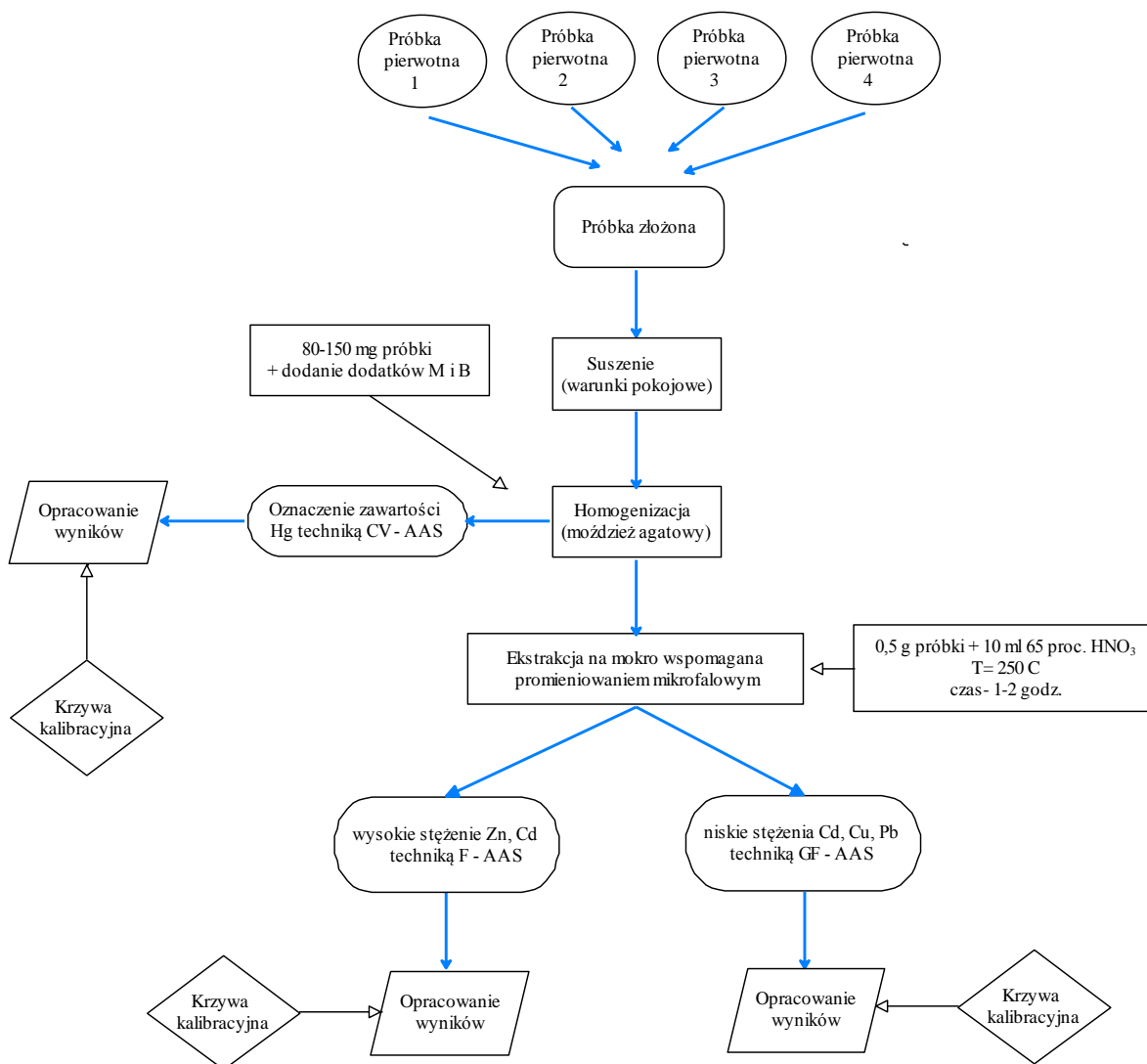
3.1 Przygotowanie próbek do analizy

3.1.1 Przygotowanie próbek gleb i kapust do analizy

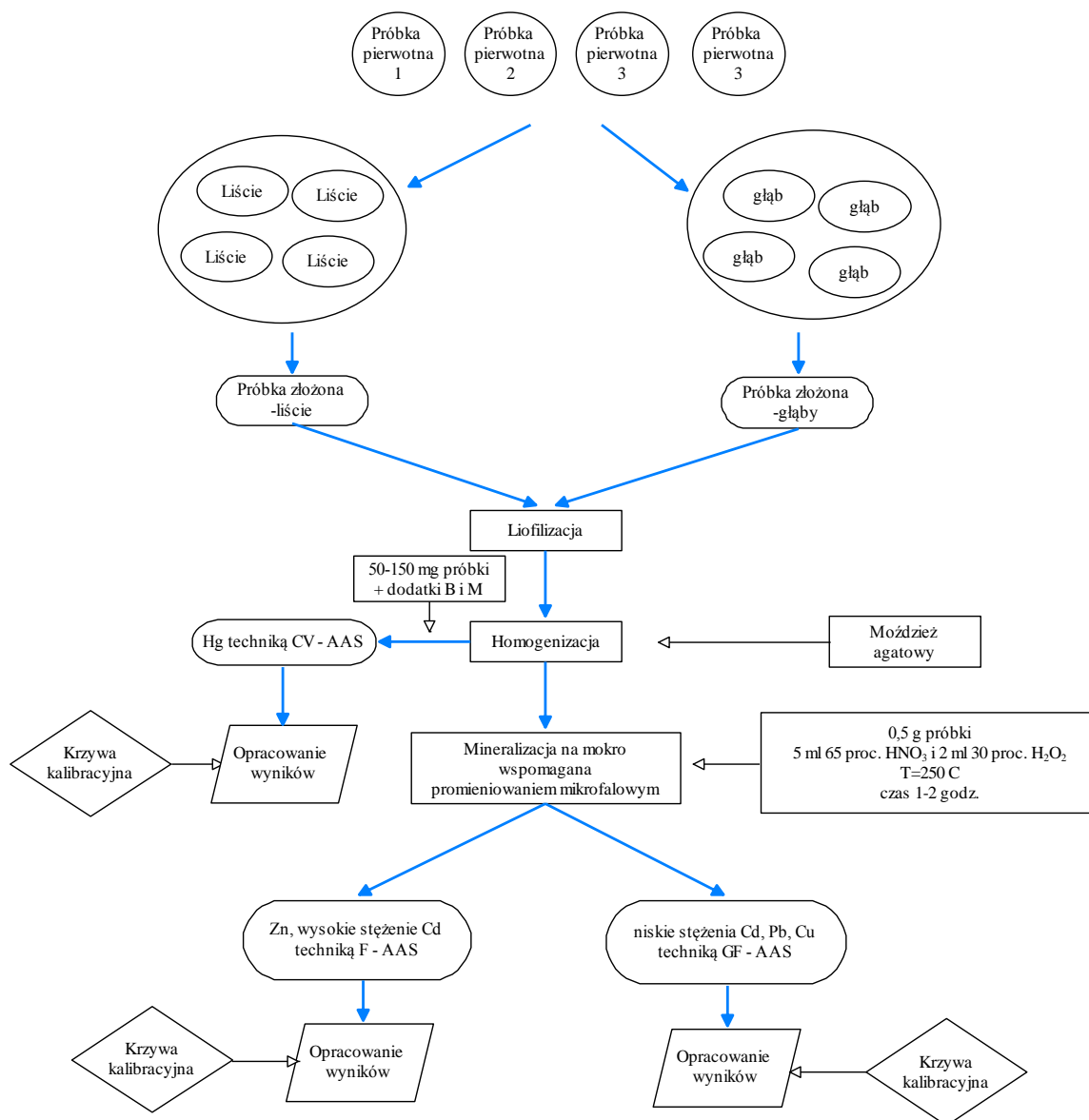
Etap przygotowania próbek gleb i kapust, przed przystąpieniem do oznaczeń końcowych z wykorzystaniem technik F - AAS oraz GF - AAS, obejmował:

- próbki gleb: suszenie, homogenizację, ekstrakcję,
- próbki kapust: liofilizację, homogenizację oraz mineralizację.

W przypadku oznaczenia całkowitej zawartości rtęci zarówno w próbkach gleb, jak i próbkach kapust, etap przygotowania próbek przed przystąpieniem do oznaczeń końcowych z wykorzystaniem techniki CV - AAS obejmował suszenie i homogenizację. Schemat procedur oznaczania całkowitej zawartości metali w próbkach gleb przedstawiono na rysunku 9, natomiast w próbkach kapust na rysunku 10.



RYSUNEK 9. Schemat procedur oznaczania całkowitej zawartości wybranych metali w próbkach gleb



RYSUNEK 10. Schemat procedur oznaczania całkowitej zawartości wybranych metali w próbkach kapust

3.2 Etapy oznaczeń końcowych

3.2.1 Przygotowanie roztworów wzorcowych

W zależności od zastosowanej procedury analitycznej przygotowano odpowiednie roztwory wzorcowe do sporządzenia krzywych kalibracyjnych. Stężenia/zawartości jonów metali w roztworach wzorcowych dla poszczególnych procedur analitycznych przedstawiono w tabeli 9.

TABELA 9. Stężenia/zawartości jonów metali w przykładowych roztworach wzorcowych dla poszczególnych procedur analitycznych

Pierwiastek	Technika	Jednostka	Stężenia/zawartości jonów metali w roztworach wzorcowych							
Zn	F-AAS	[mg/l]	0,25	0,50	0,7	1,0	1,2	1,5		
Cd	F-AAS	[mg/l]	0,25	0,70	1,0	1,2	1,5			
Cd	GF-AAS	[µg/l]	0,40	0,80	1,2	1,6	2,0			
Pb	GF-AAS	[µg/l]	10	20	30	40	50			
Cu	GF-AAS	[µg/l]	2,0	4,0	6,0	8,0	10			
Hg _g	CV-AAS (dla próbek gleb)	[ng]	1,99	3,80	5,96	7,95	9,94	11,9	14,9	
Hg _k	CV-AAS (dla próbek kapust)	[ng]	0,11	0,21	0,42	0,62	0,84			

3.2.2 Oznaczenie całkowitej zawartości metali ciężkich w próbkach środowiskowych

3.2.2.1 Oznaczenie zawartości Zn i Cd (wysokie stężenia) w próbkach gleb i kapust z wykorzystaniem techniki F - AAS

Całkowita zawartość cynku i wysokich stężeń kadmu w badanych próbkach została oznaczona z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu (F-AAS). W pomiarach wykorzystano spektrometr SensAA firmy GBC.

Pomiaru absorbancji promieniowania dokonano przy długości fali 213,9 nm dla Zn i 228,8 nm dla Cd.

Otrzymane wyniki [w mg/l] przeliczono na zawartość jonów metali w suchej masie badanych próbek środowiskowych [mg/kg].

3.2.2.2 Oznaczenie zawartości Cu, Pb i Cd (niskie stężenia) w próbkach gleb i kapust z wykorzystaniem techniki GF - AAS

Całkowita zawartość kadmu, ołowiu oraz miedzi w badanych próbkach została oznaczona z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją elektrotermiczną (GF-AAS). W pomiarach wykorzystano spektrometr SavantAA Zeeman firmy GBC.

Pomiar absorbancji promieniowania odbywa się przy długości fali 228,8 nm dla Cd, 324,7 nm dla Cu oraz 217,0 nm dla Pb. W celu poprawnego oznaczania zawartości metali ciężkich takich jak: Cd i Pb stosowano dodatek modyfikatora (5 µl 1% NH₄H₂PO₄).

Głównym zadaniem modyfikatora jest utworzenie stabilnych termicznie związków z analitem oraz zwiększenie lotności stabilnych związków matrycy (próbki).

Z punktu widzenia analityki, w porównaniu z atomizacją w płomieniu, wykorzystanie atomizacji elektrotermicznej pozwala na osiągnięcie znacznie większej czułości oznaczania, w konsekwencji znacznie niższych wartości granicy wykrywalności dla danego pierwiastka. Jest to spowodowane tym, że powstałe w etapie atomizacji atomy oznaczanego pierwiastka przebywają na drodze promieniowania przez kilka sekund, czyli ok. 1000 razy dłużej w porównaniu z atomizacją w płomieniu. W konsekwencji, prowadzi to do zwiększenia czułości aparatu. Ponadto w atomizacji elektrotermicznej w procesie atomizacji bierze udział cała objętość próbki, co wpływa na czułość oznaczenia. Należy w tym miejscu dodać, że w przypadku atomizacji w płomieniu jedynie 10 % próbki wprowadzona do komory rozpylania palnika jest przenoszona do płomienia, natomiast większe krople są odprowadzane do ścieków [111].

Otrzymane wyniki [w $\mu\text{g/l}$] przeliczono na zawartość jonów metali w suchej masie badanych próbek środowiskowych [mg/kg].

3.2.2.3 Oznaczenie zawartości Hg w próbkach gleb i kapust z wykorzystaniem techniki CV - AAS

Całkowita zawartość rtęci w badanych próbkach została oznaczona z wykorzystaniem atomowej spektrometrii absorpcyjnej w połączeniu z techniką zimnych par (CV-AAS). W pomiarach wykorzystano automatyczny analizator rtęci MA-2 firmy NIC (Japonia). Pomiaru absorpcji promieniowania dokonano przy długości fali 253,7 nm.

Analizator ten działa w oparciu o technikę zimnych par (wysoce selektywną w przypadku oznaczania rtęci). Niewątpliwą zaletą zastosowania tego typu analizatora jest brak konieczności wieloetapowego przygotowania próbki, co znacznie zmniejsza ryzyko strat analitów oraz skraca całkowity czas analizy. Próbka ulega rozkładowi po wprowadzeniu do analizatora, a wydzielona rtęć elementarna (po ewentualnej redukcji kationów rtęci) po przejściu przez system płuczek zostaje wzbogacona na złożu adsorpcyjnym (pokrytym złotem), po czym w wyniku ogrzania złoża następuje jej uwolnienie i przeniesienie do kuwety pomiarowej, gdzie następuje pomiar absorbancji.

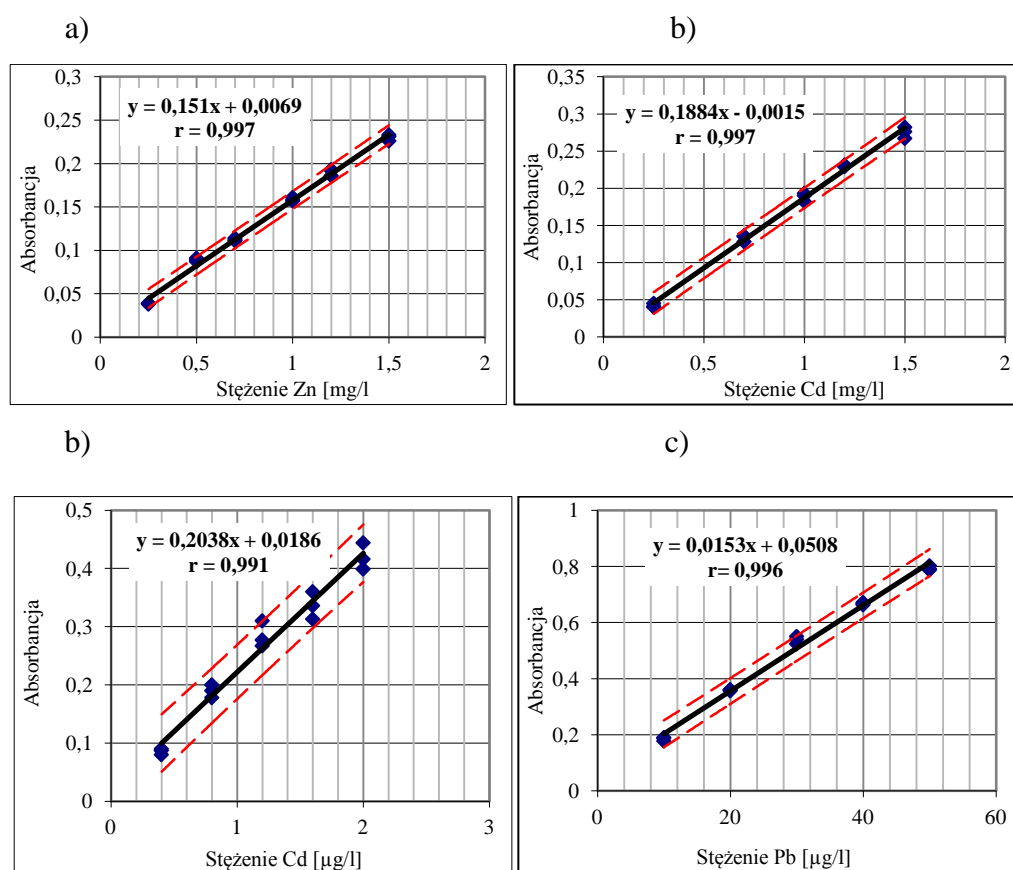
3.2.3 Wyznaczenie podstawowych parametrów walidacyjnych

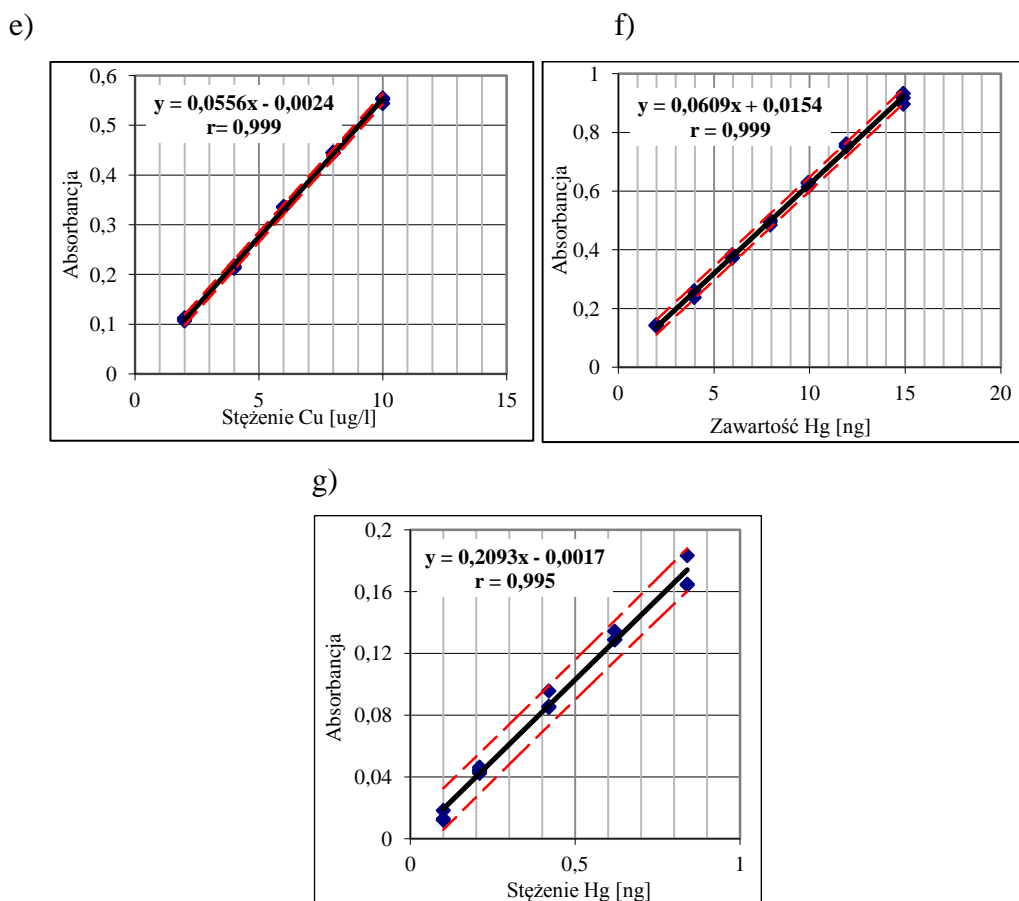
Proces walidacji stosowanych procedur do oznaczania końcowego obejmował wyznaczenie: liniowości, granicy wykrywalności, granicy oznaczalności, zakresu pomiarowego, powtarzalności oraz poprawności jako odzysku.

3.2.3.1 Liniowość

Kalibrację przyrządu pomiarowego wykonano stosując jedną z technik kalibracji zewnętrznej - metodę krzywej kalibracyjnej, wykorzystując odpowiednio przygotowane roztwory wzorcowe jonów badanych metali.

Krzywe kalibracyjne uzyskane w wyniku analizy roztworów wzorcowych charakteryzowały się liniowością w badanym zakresie stężeń. Przykładowe krzywe kalibracyjne wyznaczone dla poszczególnych metali ciężkich przedstawiono na rysunku 11.





RYSUNEK 11. Przykładowe krzywe kalibracyjne dla: a) Zn oznaczonego wykorzystując technikę F - AAS, b) Cd oznaczonego wykorzystując technikę F - AAS, c) Cd oznaczonego wykorzystując technikę GF - AAS, d) Pb oznaczonego wykorzystując technikę GF - AAS, e) Cu oznaczonej wykorzystując technikę GF - AAS, f) Hg oznaczonej w próbkach gleb wykorzystując technikę CV - AAS, g) Hg oznaczonej w próbkach kapust, wykorzystując technikę CV - AAS

Obliczone wartości współczynników regresji r , w przypadku wszystkich krzywych kalibracyjnych są większe niż 0,99, co świadczy o liniowości opracowanych procedur w zakresie oznaczanych stężeń. Wartości współczynników r są tym większe, im wyższe są poziomy oznaczanych stężeń, czyli rosną w szeregu F - AAS > GF - AAS > CV - AAS. Stwierdzić należy, że w każdym przypadku spełniony jest warunek liniowości $r > 0,99$ dla tego typu oznaczeń.

3.2.3.2 Granica wykrywalności oznaczalności

Granica wykrywalności kalibrowanego przyrządu pomiarowego (*Instrument Detection Limit* – IDL) definiowana jest jako najmniejsza zawartość analitu jaka może zostać wykryta (bez jej ilościowego oznaczenia) za pomocą danego układu kontrolno - pomiarowego.

Wartość ta została wyznaczona w oparciu o parametry krzywej kalibracyjnej. Granicę wykrywalności (IDL) obliczono według wzoru:

$$IDL = \frac{3,3 \cdot S_a}{b} \quad (5)$$

gdzie:

S_a – odchylenie standardowe wyrazu wolnego, b – współczynnik kierunkowy krzywej kalibracyjnej

Granica oznaczalności kalibrowanego przyrządu pomiarowego (*Instrumental Quantification Limits* - IQL) oznacza najmniejszą ilość lub najmniejsze stężenie możliwe do ilościowego oznaczenia za pomocą danego układu z założoną dokładnością i precyzją.

Przy obliczaniu wartości liczbowej granicy oznaczalności (IQL) wykorzystano zależność, opisaną za pomocą równania:

$$IQL = 3 \cdot IDL \quad (6)$$

Granica wykrywalności procedury analitycznej (*Method Detection Limit* - MDL) oznacza najmniejszą zawartość analitu, jaka może zostać wykryta przy zastosowaniu danej procedury analitycznej. Na wartość tak wyznaczonej granicy wykrywalności mają wpływ wszystkie etapy procedury analitycznej.

Granica oznaczalności procedury analitycznej (*Method Quantification Limit* - MQL) oznacza najmniejszą ilość lub najmniejsze stężenie możliwe do ilościowego oznaczenia przy zastosowaniu danej procedury analitycznej.

Wartość MDL i MQL dla danego pierwiastka została wyznaczona poprzez przeliczenie odpowiednio wartości IDL i IQL na zawartość analitu w próbce. Wartości liczbowe granicy oznaczalności i wykrywalności zestawiono w tabeli 10.

Na podstawie analizy uzyskanych wartości liczbowych parametrów walidacyjnych zestawionych w tabeli 10 oraz danych dotyczących zakresu stężeń roztworów wzorcowych dla poszczególnych procedur analitycznych, można stwierdzić, że granice wykrywalności zostały wyznaczone prawidłowo ponieważ, zostały spełnione zależności:

$$IDL < c_{\min_wz} \quad (7)$$

$$10 \cdot IDL > c_{\min_wz} \quad (8)$$

gdzie c_{\min_wz} – najniższa wartość stężenia (lub zawartości) analitu w próbkach wzorcowych

3.2.3.3 Zakres pomiarowy

Zakresem pomiarowym nazywa się przedział pomiędzy najniższym i najwyższym stężeniem analitu, które może zostać oznaczone za pomocą określonej procedury analitycznej z założoną precyzją, dokładnością oraz liniowością. Parametr ten został wyznaczony jako przedział od granicy oznaczalności procedury analitycznej (IQL) do największego stężenia roztworu wzorcowego

Zakresy pomiarowe dla oznaczanych pierwiastków przedstawiono w tabeli 10.

3.2.3.4 Powtarzalność

Powtarzalność wyznaczono na podstawie wartości obliczonego odchylenia standardowego serii pomiarów. Parametr ten został wyrażony jako największa wartość uzyskanego współczynnika zmienności CV. W tabeli 10 przedstawiono obliczone wartości współczynników zmienności jako parametr powtarzalności dla serii pomiarów zawartości pierwiastka w badanej próbce. Można zauważyć, że powtarzalność określona w postaci współczynnika zmienności CV jest bardzo zróżnicowana i mieści się w przedziale od 3 – 20 % (F – AAS: 3 – 8,8; GF – AAS: 5 – 11%, CV – AAS: 10 -20%). Wartości te zgodne są z wartościami zalecanymi dla tego typu oznaczeń i na danym poziomie zawartości [114].

TABELA 10. Wartości liczbowe wyznaczonych parametrów walidacyjnych

PIERWIASTEK	TECHNIKA	IDL	MDL	IQL	MQL	ZAKRES POMIAROWY	POWTARZALNOŚĆ
próbki gleb							
		[mg/l]	[mg/kg]	[mg/l]	[mg/kg]	[mg/l]	[%]
Zn	F-AAS	0,050	2,5	0,15	7,5	0,15 – 1,5	5,6
Cd	F-AAS	0,027	1,4	0,081	4,1	0,081 – 1,5	8,5
		[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[%]
Cd	GF-AAS	0,058	0,030	0,17	0,090	0,17 – 2,0	7,7
Pb	GF-AAS	1,3	0,067	4,0	0,20	4,0 – 50	9,0
Cu	GF-AAS	0,21	0,010	0,63	0,030	0,63 -10	5,0
		[ng]	[mg/kg]	[ng]	[mg/kg]	[ng]	[%]
Hg	CV-AAS	0,34	0,0034	1,0	0,010	1,0 – 14,9	10

TABELA 10. c.d.

próbki kapust							
		[mg/l]	[mg/kg]	[mg/l]	[mg/kg]	[mg/l]	[%]
Zn	F-AAS	0,036	1,8	0,11	5,4	0,11 – 1,5	8,4
Cd	F-AAS	0,021	1,0	0,063	3,0	0,063 – 1,5	3,0
		[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[mg/kg]	[µg/l]	[%]
Cd	GF-AAS	0,058	0,0029	0,17	0,0087	0,17 – 2,0	7,7
Pb	GF-AAS	0,52	0,026	1,6	0,078	1,6 - 50	11
Cu	GF-AAS	0,40	0,020	1,2	0,060	1,2 – 10	6,0
		[ng]	[mg/kg]	[ng]	[mg/kg]	[ng]	[%]
Hg	CV-AAS	0,050	0,00050	0,15	0,0015	0,15 - 0,84	20

3.2.3.5 Poprawność

Poprawność stosowanej procedury została oceniona na podstawie wartości odzysku. W badaniach wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia (BCR - 679) oraz laboratoryjny materiał odniesienia (LRM). Parametr ten został obliczony według wzoru:

$$Odzysk = \frac{c_{(k_ozn)} \text{ lub } c_{(g_ozn)}}{c_{(cert)} \text{ lub } c_{(LRM)}} \cdot 100\% \quad (9)$$

gdzie:

$c_{(k_ozn)}$ – stężenie analitu w certyfikowanym materiale odniesienia wyznaczone za pomocą wykorzystywanej w badaniach procedury analitycznej

$c_{(g_ozn)}$ - stężenie analitu w laboratoryjnym materiale odniesienia wyznaczone za pomocą wykorzystywanej w badaniach procedury analitycznej

$c_{(cert)}$ – stężenie analitu w certyfikowanym materiale odniesienia określone przez producenta

$c_{(LRM)}$ – wartość odniesienia w laboratoryjnym materiale odniesienia wyznaczona na podstawie przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych

Informacje o stężeniach analitów obliczonych na podstawie wyników pomiarów wraz z odpowiednimi wartościami certyfikowanymi zestawiono w tabeli 11.

TABELA 11. Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków w próbkach certyfikowanego materiału odniesienia BCR oraz laboratoryjnego materiału odniesienia LRM

PIERWIASTEK	TECHNIKA	WARTOŚĆ OZNACZONA	$\pm U(k=2)$	WARTOŚĆ CERTYFIKOWANA	$\pm U(k=2)$	ODZYSK	$\pm U(k=2)$
		[mg/kg s.m.]				[%]	
próbki kapust							
Zn	F-AAS	93,8	4,3	79,7	2,7	118	12
Cd	GF-AAS	1,6	0,13	1,66	0,070	97,0	5,0
Cu	GF-AAS	2,58	0,14	2,89	0,12	89,4	6,7
Hg	CV-AAS	0,00682	0,00055	0,0063	0,0014	108	23
próbki gleb							
Zn	F-AAS	1467	127	1722	30	85,2	8,2
Cd	GF-AAS	1,16	0,16	1,251	0,086	93	7,5
Cu	GF-AAS	269,2	3,8	285,8	4,9	94,2	2,2
Pb	GF-AAS	90	10	90,1	3,8	102	12
Hg	CV-AAS	0,1799	0,0023	0,1809	0,0068	99	5,0

Opracowane procedury analityczne charakteryzowały się poprawnością zalecaną dla tego typu oznaczeń. Wartości odzysku we wszystkich przypadkach mieściły się w granicach 80 - 120 % [114].

3.2.4 Niepewność wyniku oznaczenia

Rozszerzona niepewność pomiaru jest wielkością, za pomocą której określa się przedział wokół wyniku analizy, w którym na odpowiednim poziomie istotności (prawdopodobieństwa) można spodziewać się wartości oczekiwanej. Parametr ten został oszacowany na poziomie istotności wynoszącym $\alpha = 0,05$ (poziom prawdopodobieństwa 95 %), dla wartości współczynnika rozszerzenia $k = 2$. Podczas obliczania rozszerzonej niepewności pomiaru korzystano z następujących wzorów:

$$U = k \cdot c_{sr} \cdot u_{ozn} \quad (10)$$

$$u_{ozn} = \sqrt{u_{(kal)}^2 + u_{(CV)}^2 + u_{(próbkka)}^2 + u_{(MDL)}^2 + u_{(odzysk)}^2} \quad (11)$$

$$u_{(CV)} = \frac{SD}{\sqrt{n_{(powt)}}} \quad (12)$$

$$u_{(próbkka)} = \frac{u(m_{próbkka})}{m_{próbkka}} \quad (13)$$

$$u_{(MDL)} = \frac{MDL}{c_{sr}} \quad (14)$$

$$u_{(odzysk)} = \frac{\sqrt{u^2_{(cert)} + u^2_{(k-ozn)}}}{\frac{(c_{(cert)} + c_{(k-ozn)})}{2}} \text{ oraz } u_{(odzysk)} = \frac{\sqrt{u^2_{(LRM)} + u^2_{(g-ozn)}}}{\frac{(c_{(LRM)} + c_{(g-ozn)})}{2}} \quad (15)$$

$$u_{(k-ozn)} = \frac{SD_{(k)}}{\sqrt{n}} \text{ oraz } u_{(g-ozn)} = \frac{SD_{(g)}}{\sqrt{n}} \quad (16)$$



PRÓBKI KAPUST

PRÓBKI GLEB

gdzie:

U – rozszerzona niepewność pomiaru

k – współczynnik rozszerzenia (k=2, gdy $\alpha = 0,05$)

c_{sr} – średnia zawartości analitu w próbce gleb/kapust

$u_{(ozn)}$ – względna złożona standardowa niepewność wyniku analizy

$u_{(kal)}$ – względna standardowa niepewność etapu kalibracji

$u_{(cv)}$ – względna standardowa niepewność wynikająca z powtarzalności pomiarów

$u_{(próbka)}$ – względna standardowa niepewność określenia masy próbki gleb/kapust

$u_{(MDL)}$ – względna standardowa niepewność wyznaczenia stężenia analitu

$u_{(odzysk)}$ – względna standardowa niepewność określenia odzysku

$n_{(powt)}$ – liczba pomiarów (powtórzeń) wykonanych dla badanej próbki

SD – odchylenie standardowe serii pomiarów

$m_{próbka}$ – masa próbki gleb/kapust

MDL – granica wykrywalności metody analitycznej

$u_{(cer)}$ – względna standardowa niepewność wartości certyfikowanej

$u_{(k-ozn)}$ – względna standardowa niepewność obliczonej wartości stężenia wyznaczona za pomocą wykorzystywanej w badaniach procedury analitycznej

$c_{(cert)}$ – stężenie analitu w certyfikowanym materiale odniesienia określone przez producenta

$c_{(k-ozn)}$ – stężenie analitu w certyfikowanym materiale odniesienia wyznaczone za pomocą wykorzystywanej w badaniach procedury analitycznej

$u_{(LRM)}$ – względna niepewność wartości odniesienia w LRM wyznaczona na podstawie przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych

$u_{(g-ozn)}$ – względna niepewność obliczonej wartości stężenia w laboratoryjnym materiale odniesienia wyznaczona za pomocą wykorzystywanej w badaniach procedury analitycznej

$c_{(LRM)}$ – wartość odniesienia w laboratoryjnym materiale odniesienia wyznaczona na podstawie przeprowadzonych badań międzylaboratoryjnych

$c_{(g_ozn)}$ – oznaczone stężenie analitu w laboratoryjnym materiale odniesienia wyznaczone za pomocą wykorzystywanej w badaniach procedury analitycznej

$SD_{(k)}$ – odchylenie standardowe zawartości analitu w próbkach certyfikowanego materiału odniesienia

$SD_{(g)}$ – odchylenie standardowe zawartości analitu w próbkach laboratoryjnego materiału odniesienia

n – liczba pomiarów

Wartości poszczególnych składników budżetu niepewności dla Zn, Cd Cu w próbkach kapust i gleb zostały zestawione w tabelach odpowiednio 12 i 13. Wartości względnej rozszerzonej niepewności pomiaru zostały przeliczone na jednostki zawartości analitów w badanych próbkach. Dla Pb i Hg nie wyznaczono tych wartości, ponieważ ich zawartość w próbkach kapust była poniżej granicy wykrywalności metody analitycznej.

TABELA 12. Wartości poszczególnych składników budżetu niepewności dla Zn, Cd Cu w próbkach kapust

Analit	PRÓBKI KAPUST		
	Zn	Cd	Cu
Technika	F - AAS	GF - AAS	GF - AAS
Zawartość [mg/kg]	59,9	0,39	0,76
MDL [mg/kg]	2,8	0,0061	0,023
Powtarzalność - CV [%]	0,89	2,3	2,3
Odzysk $\pm U$ (k=2) [%]	118 \pm 12	97,1 \pm 5,0	89,4 \pm 6,7
Masa próbki kapusty - $u_{(próbka)}$ [%]	0,017	0,016	0,016
Kalibracja - $u_{(kal)}$ [%]	2,1	3,5	4,2
Odzysk - $u_{(odzysk)}$ [%]	5,1	2,5	3,4
Powtarzalność - $u_{(CV)}$ [%]	0,5	1,3	1,3
MDL - $u_{(MDL)}$ [%]	4,6	1,5	3
Względna złożona niepewność - $u_{(ozn)}$ [%]	7,2	2,8	6,3
Rozszerzona niepewność (k=2) [%]	14	9,5	12,7
WYNIKI			
Zawartość $\pm U$ (k=2) [mg/kg]	59,9 \pm 8,7	0,392 \pm 0,037	0,760 \pm 0,096

TABELA 13. Wartości poszczególnych składników budżetu niepewności dla Zn, Cd Cu w próbkach gleb

Analit	PRÓBKIE GLEB		
	Zn	Cd	Cu
Technika	F - AAS	GF - AAS	GF - AAS
Zawartość [mg/kg]	56,3	0,448	6,62
MDL [mg/kg]	2,5	0,03	0,014
Powtarzalność - CV [%]	1,59	4,27	7,92
Odzysk \pm U (k=2) [%]	85,1 \pm 8,2	93,0 \pm 7,5	94,2 \pm 2,2
Masa próbki gleby - $u_{(próbkka)}$ [%]	0,017	0,016	0,016
Kalibracja - $u_{(kal)}$ [%]	1,4	5,3	0,79
Odzysk - $u_{(odzysk)}$ [%]	1,2	4,2	1,1
Powtarzalność - $u_{(CV)}$ [%]	0,92	2,5	4,6
MDL - $u_{(MDL)}$ [%]	4,5	6,6	0,28
Względna złożona niepewność - $u_{(ozn)}$ [%]	4,9	9,8	4,8
Rozszerzona niepewność (k=2) [%]	9,8	20	9,6
WYNIKI			
Zawartość \pm U (k=2) [mg/kg]	56,3 \pm 5,5	0,448 \pm 0,087	6,62 \pm 0,63

4. Wybór optymalnej odmiany kapusty głowiastej do fitoremediacji gleby zanieczyszczonej przez metale ciężkie

Głównym celem wyznaczonym w latach badawczych 2010 - 2011 było wyselekcjonowanie odmiany kapusty głowiastej, która będzie pobierać i akumulować znaczące ilości metali ciężkich.

W tym celu oznaczono zawartość jonów cynku, kadmu, miedzi, ołowiu oraz rtęci w próbkach gleb i kapust (liść i głąb), na podstawie których wyznaczono wartości współczynników bioakumulacji (WB) i przenoszenia (WT) jonów badanych metali. W przypadku jonów Pb oraz Hg nie wyznaczono wartości ich WP i WB, ponieważ ich zawartości w próbkach kapust były poniżej granicy oznaczalności.

Wartości WP jonów badanych metali ciężkich zostały obliczone jako iloraz zawartości jonów metali w liściach kapusty i w głąbach kapusty. Natomiast wartości WB jonów metali ciężkich zostały obliczone zgodnie ze wzorem (3) opisanym w rozdziale 5.4 części teoretycznej.

4.1 Uprawa kapusty głowiastej prowadzona w warunkach kontrolowanych w sezonach wegetacyjnych lat 2010 i 2011

Zbiór danych dotyczących zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb oraz kapust dla każdego sezonu wegetacyjnego obejmował: 5 upraw (Kontrola, Zn 200, Zn 50, Cd 10, Cd 40) dla każdej odmiany kapusty: Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza, Amager Polna. Zawartość jonów cynku, kadmu, miedzi ołowiu oraz rtęci oznaczono w próbkach gleb oraz w próbkach liści i głąbów badanych odmian kapusty głowiastej. Uzyskane wyniki w postaci: średnia z 3 trzech oznaczeń $\pm U(k=2)$, przedstawiono w tabeli w załączniku 2.

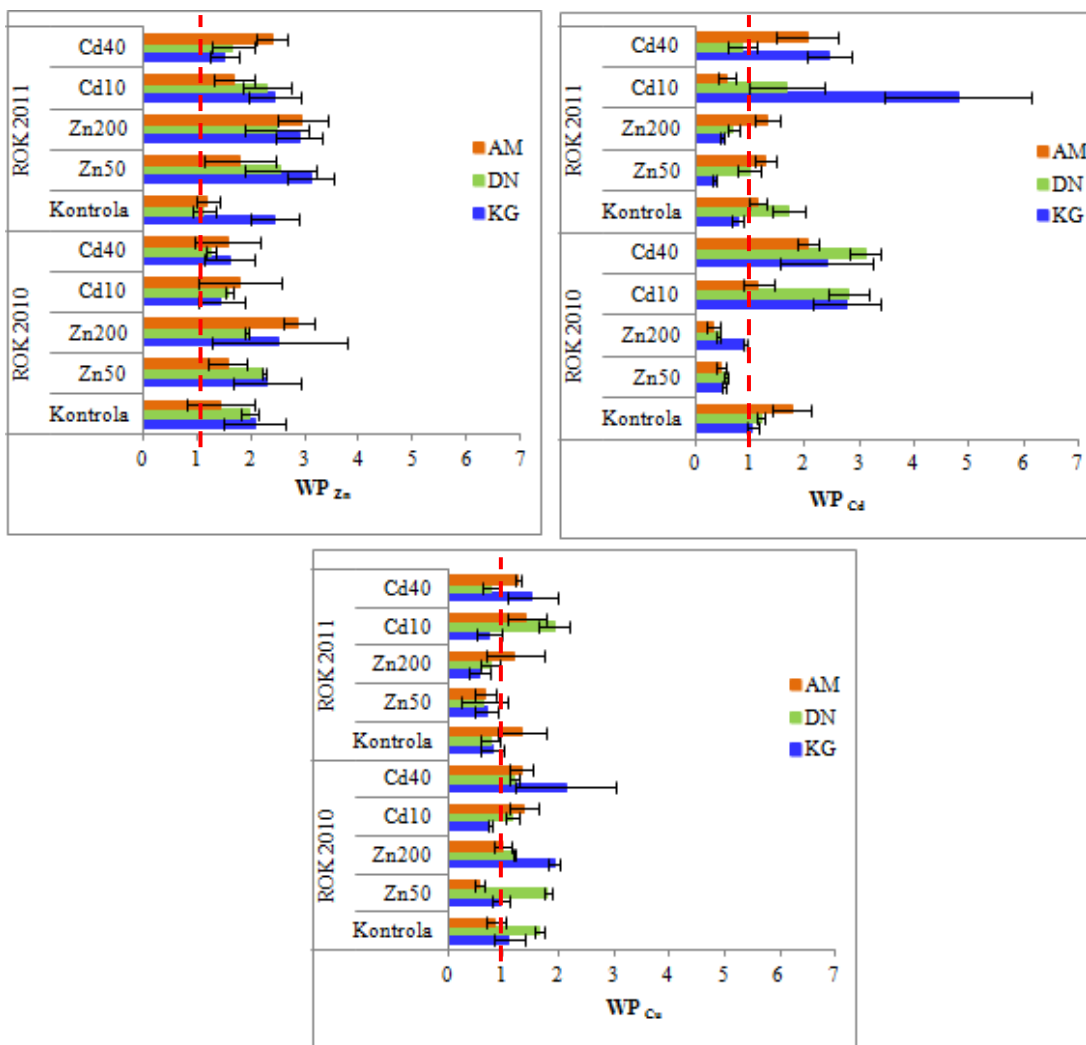
4.1.1 Współczynniki przenoszenia (WP) jonów cynku, kadmu oraz miedzi

Na podstawie otrzymanych wartości $WP_{Zn} > 1$, stwierdzono, że liście gromadziły znacznie więcej tego metalu w stosunku do głąbów. Wyniki badań zostały przedstawione w formie wykresów na rysunku 12.

W przypadku kadmu, dla kapusty głowiastej odmiany Kamienna Głowa oraz Ditmarska Najwcześniejsza uprawianych na glebach, do których dodano wodne roztwory soli tego pierwiastka (tj. 10 mg Cd/kg s.m. gleby i 40 mg Cd/kg s.m. gleby) zaobserwowano, że uzyskane wartości WP_{Cd} były większe od 1. Stwierdzono ponadto, że współczynnik ten przyjmuje wartości wyższe dla odmian kapusty głowiastej uprawianych na glebie, do której dodano kadm w ilości 10 mg Cd /kg s.m. gleby, w porównaniu do wartości tego współczynnika obliczonego dla odmian kapusty uprawianej na glebie, do której dodano 40 mg Cd/kg s.m. gleby (rysunek 12). Świadczyć to może o hamującym wpływie wysokiego stężenia kadmu w glebie na transport jonów kadmu z głąba do liści kapusty głowiastej.

W przypadku kapusty odmiany Amager Polna zaobserwowano odwrotną zależność w porównaniu do dwóch pozostałych odmian kapusty głowiastej, a mianowicie wyższy współczynnik WP_{Cd} uzyskano dla kapusty uprawianej na glebie, do której dodano 40 mg Cd /kg s.m. gleby (rysunek 12).

W przypadku miedzi, nie można jednoznacznie określić w której części badanych odmian kapusty białej metal ten kumuluje się w przeważającej ilości (rysunek 12).



RYСУNEK 12. Wartości współczynników przenoszenia jonów cynku (WP_{Zn}), kadmu (WP_{Cd}) oraz miedzi (WP_{Cu}) wyznaczone dla próbek kapust głowiastych odmian: Kamienna Głowa (KG), Ditmarska Najwcześniejsza (DN), Amager Polna (AM), pochodzących z kontrolowanych upraw wazonowych prowadzonych w sezonach wegetacyjnych 2010 i 2011. Liniją przerywaną koloru czerwonego zaznaczono wartość $WP = 1$ (kontrola- uprawa na glebie bez dodatku wodnych roztworów soli cynku i kadmu, Zn 50 – 50 mg Zn/kg s.m. gleby, Zn 200 – 200 mg Zn/kg s.m. gleby, Cd 10 – 10 mg Cd/kg s.m. gleby, Cd 40 – 40 mg/kg s.m. gleby)

4.1.2 Współczynniki bioakumulacji (WB) jonów cynku, kadmu oraz miedzi

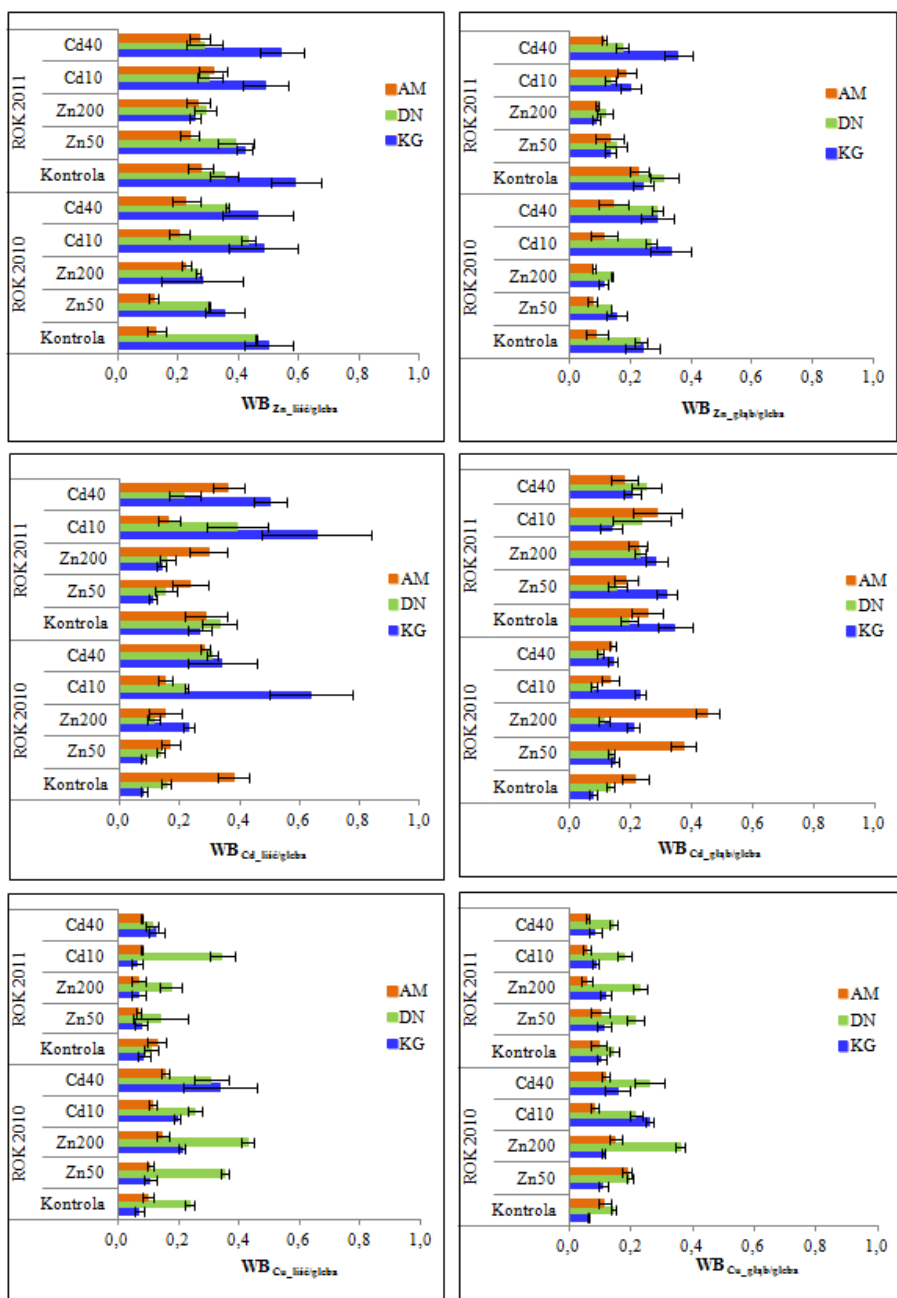
Na podstawie uzyskanych wartości WB, który odzwierciedla zdolność przemieszczania się jonów metali z roztworu glebowego do głęba oraz liści kapusty, stwierdzono, że uzyskane wartości WB jonów cynku, kadmu i miedzi były bardzo zróżnicowane i były mniejsze od jedności. Wyniki badań zostały przedstawione w formie wykresów na rysunku 13.

Większe wartości WB jonów cynku wyznaczone dla liści ($WB_{Zn_liść/gleba}$) w porównaniu z wartościami WB jonów cynku dla głęba ($WB_{Zn_głęb/gleb}$) potwierdzają większą zawartość jonów cynku w liściach niż w głębach badanych odmian kapusty głowiastej (rysunek 13).

Dodatkowo stwierdzono, że w przypadku odmiany kapusty Kamienna Głowa uprawianej na glebie z dodatkiem cynku na poziomie 50 mg Zn/kg s.m. gleby i 200 mg Zn/kg s.m. gleby, uzyskane wartości $WB_{Zn_liść/gleba}$ są niższe w porównaniu do wartości tego współczynnika obliczonego dla tej kapusty uprawianej na glebie bez dodatku cynku w sezonie wegetacyjnym 2010 i 2011 (rysunek 13). Podobne zależności stwierdzono dla kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza uprawianej w tych samych warunkach w sezonie wegetacyjnym 2010. Natomiast dla tej odmiany uprawianej na glebie z dodatkiem cynku na poziomie 50 mg Zn/kg s.m. gleby i 200 mg Zn/kg s.m. gleby w sezonie wegetacyjnym 2011 stwierdzono, że uzyskane wartości $WB_{Zn_liść/gleba}$ są odpowiednio porównywalne oraz niższe od wartości tego współczynnika $WB_{Zn_liść/gleba}$ wyznaczonego dla kapusty uprawianej na glebie bez dodatku cynku (kontrola) (rysunek 13). W przypadku kapusty odmiany Amager Polna uprawianej na glebie z dodatkiem cynku na poziomie 50 mg Zn/kg s.m. gleby i 200 mg Zn/kg s.m. gleby w sezonie wegetacyjnym 2010 stwierdzono, że wyznaczone wartości $WB_{Zn_liść/gleba}$ są odpowiednio porównywalne oraz wyższe od wartości tego współczynnika $WB_{Zn_liść/gleba}$ wyznaczonego dla kapusty uprawianej na glebie bez dodatku cynku (kontrola) (rysunek 13). Natomiast dla tej odmiany kapusty uprawianej w tych samych warunkach w sezonie wegetacyjnym 2011 stwierdzono, że wyznaczone wartości $WB_{Zn_liść/gleba}$ są porównywalne bez względu na fakt, czy kapustę uprawiano na glebie z dodatkiem czy bez dodatku metalu (rysunek 13).

W przypadku współczynnika WB_{Cd} , stwierdzono, że spośród badanych odmian kapusty głowiastej, odmiana Kamienna Głowa uprawiana na glebie z dodatkiem kadmu na poziomie 10 i 40 mg Cd/kg s.m. gleby charakteryzowała się największą wartością $WB_{Cd_liść/gleba}$. Porównując uzyskane wartości $WB_{Cd_liść/gleba}$ dla kapusty głowiastej odmiany Kamienna Głowa pochodzącej z upraw z zastosowaniem kadmu na poziomie 10 i 40 mg Cd/kg s.m. gleby z poziomem wartości $WB_{Cd_liść/gleba}$ dla tej samej odmiany kapusty uprawianej na glebie bez dodatku zanieczyszczeń (kontrola), stwierdzono, że liście kapusty tej odmiany akumulowały w sezonie wegetacyjnym roku 2010 od 4 do 8, natomiast roku 2011 od 6 do 8 razy więcej jonów kadmu w stosunku do kontroli (rysunek 13).

Analizując wyniki badań dotyczące uzyskanych wartości WB_{Cu} , stwierdzono, że odmiana kapusty głowiastej Ditmarska Najwcześniejsza charakteryzowała się najwyższą wartością współczynnika bioakumulacji, zarówno dla liści ($WB_{Cu_liść/gleba}$), jaki i dla głąbów ($WB_{Cu_głąb/gleba}$) (rysunek 13).



RYСУNEK 13. Wartości współczynników bioakumulacji jonów cynku (WB_{Zn}), kadmu (WB_{Cd}) oraz miedzi (WB_{Cu}) wyznaczone dla próbek liści ($WB_{Zn_liść/gleba}$, $WB_{Cd_liść/gleba}$, $WB_{Cu_liść/gleba}$) oraz głąbów ($WB_{Zn_głąb/gleba}$, $WB_{Cd_głąb/gleba}$, $WB_{Cu_głąb/gleba}$) kapusty głowiastej odmian: Kamienna Głowa (KG), Ditmarska Najwcześniejsza (DN), Amager Polna (AM), pochodzących z kontrolowanych upraw wazonowych prowadzonych w sezonach wegetacyjnych 2010 i 2011

Podsumowując powyższe rozważania, stwierdzono, że dla odmiany kapusty Kamienna Głowa uprawianej na glebie zanieczyszczonej przez jony kadmu, uzyskano największą wartość $WB_{Cd_liść/gleba}$ (rysunek 13). Biorąc pod uwagę toksyczność kadmu w stosunku do całego łańcucha troficznego ma to istotne znaczenie fitoremediacyjne. Dlatego do dalszych badań nad oceną praktycznego wykorzystania kapusty do fitoremediacji metali ciężkich wskazano kapustę odmiany Kamienna Głowa.

4.2 Uprawa kapusty głowiastej w warunkach polowych w sezonach wegetacyjnych 2010 i 2011

Wyniki oznaczeń zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb oraz w próbkach liści i głabów badanych odmian kapusty głowiastej, przedstawione w postaci średnia z 3 oznaczeń $\pm U(k=2)$, zestawiono w tabeli umieszczonej w załączniku 1.

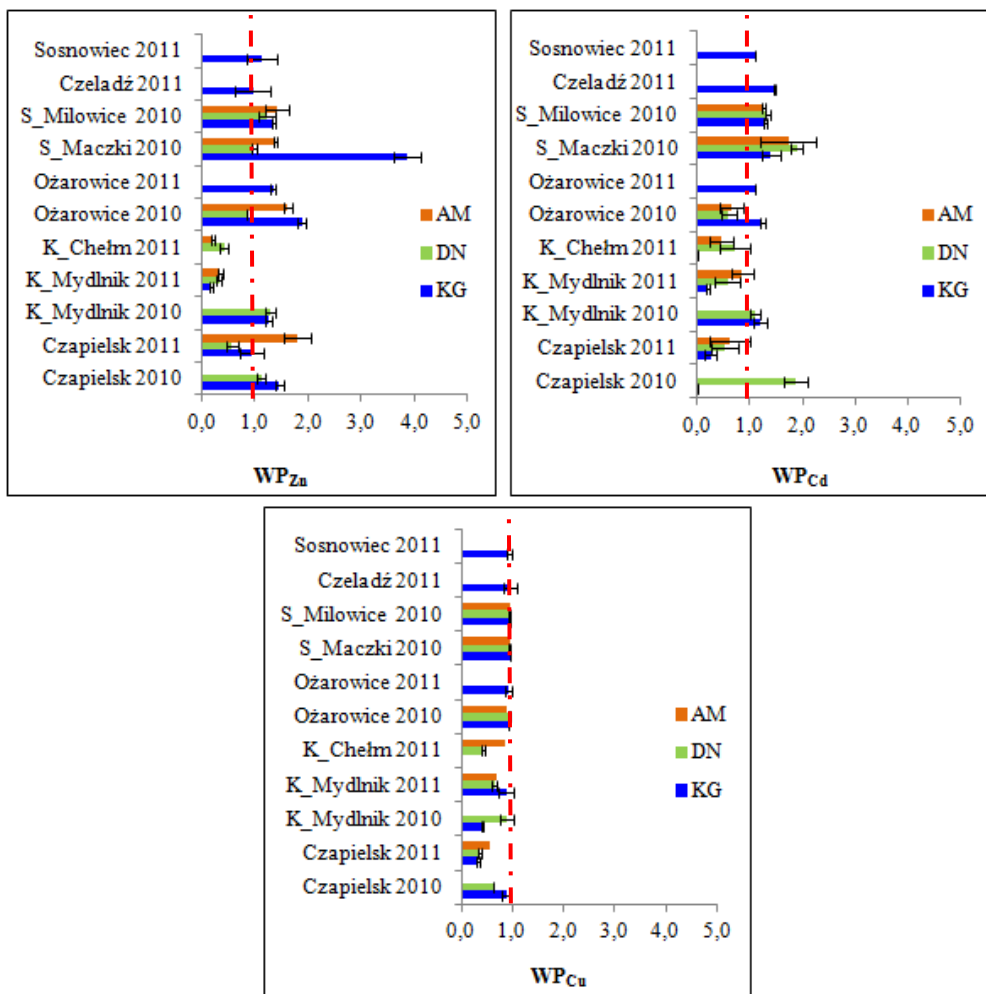
4.2.1 Współczynniki przenoszenia (WP) jonów cynku, kadmu oraz miedzi

Na podstawie uzyskanych wartości WP_{Zn} stwierdzono, że cynk kumuluje się głównie w liściach kapusty głowiastej odmiany Kamienna Głowa, o czym świadczą wartości $WP > 1$. W przypadku dwóch pozostałych odmian kapusty, Ditmarska Najwcześniejsza oraz Amager Polna nie można jednoznacznie stwierdzić, w której części kapusty (liść czy głąb) metal ten kumuluje się w przeważającej ilości. Wyniki badań zostały zaprezentowane w formie wykresów na rysunku 14.

W przypadku kadmu stwierdzono, że dla wszystkich badanych kapust głowiastych uprawianych na glebie terenu Sosnowca (Maczki i Milowice) zawierających powyżej 1 mg Cd/kg s.m. gleby, wyznaczone WP jonów tego pierwiastka przyjmują wartości powyżej 1. Dodatkowo takie same relacje zaobserwowano dla kapusty odmiany Kamienna Głowa, która jako jedyna spośród testowanych odmian była uprawiana w sezonie wegetacyjnym roku 2011 na terenie gminy Ożarówice oraz miasta Czeladź zawierającej powyżej 1 mg Cd/kg s.m. gleby, co zostało przedstawione w formie wykresu na rysunku 14.

Natomiast w przypadku kapust uprawianych na pozostałych glebach różnych regionów Polski, gdzie poziom zawartości kadmu kształtował się poniżej 1 mg Cd/kg s.m. gleby, nie można jednoznacznie stwierdzić, w której części rośliny metal ten kumuluje się w przeważającej ilości (rysunek 14).

Na podstawie wyznaczonych wartości WP_{Cu} stwierdzono, że wszystkie testowane kapusty wykazują tendencję do kumulowania tego pierwiastka w głąbie, o czym świadczą wartości $WP_{Cu} < 1$.



RYSUNEK 14. Wartości współczynników przenoszenia jonów cynku (WP_{Zn}), kadmu (WP_{Cd}) oraz miedzi (WP_{Cu}) wyznaczone dla próbek kapust głowiastych odmian: Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza oraz Amager Polna pochodzących z uprawa polowych prowadzonych w miejscach o różnym poziomie antropopresji w sezonach wegetacyjnych lat 2010 -2011. Liną przerywaną koloru czerwonego zaznaczono wartość $WP = 1$ (S_Milowice – Sosnowiec Milowice, S_Maczki – Sosnowiec Maczki, K_Chełm – Kraków Chełm, K_Mydlnik – Kraków Mydlnik)

4.2.2 Współczynniki bioakumulacji (WB) jonów cynku, kadmu oraz miedzi

W przypadku WB_{Zn} , stwierdzono, że otrzymane wartości tego współczynnika były zróżnicowane i dla większości przypadków były mniejsze od 1. Natomiast w przypadku badanych odmian kapusty głowiastej uprawianych na glebach zlokalizowanych na terenie gminy Ożarowice w sezonie wegetacyjnym roku 2010 stwierdzono, że WB_{Zn} przyjmują wartości powyżej jeden - zarówno dla liści, jak i głąbów. Dla odmian kapusty głowiastej Kamienna Głowa i Amager Polna stwierdzono większe wartości $WB_{Zn_liść/gleba}$ w porównaniu z wartościami $WB_{Zn_głąb/gleba}$. Natomiast dla kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza zaobserwowano odwrotną zależność w porównaniu do dwóch pozostałych odmian kapusty.

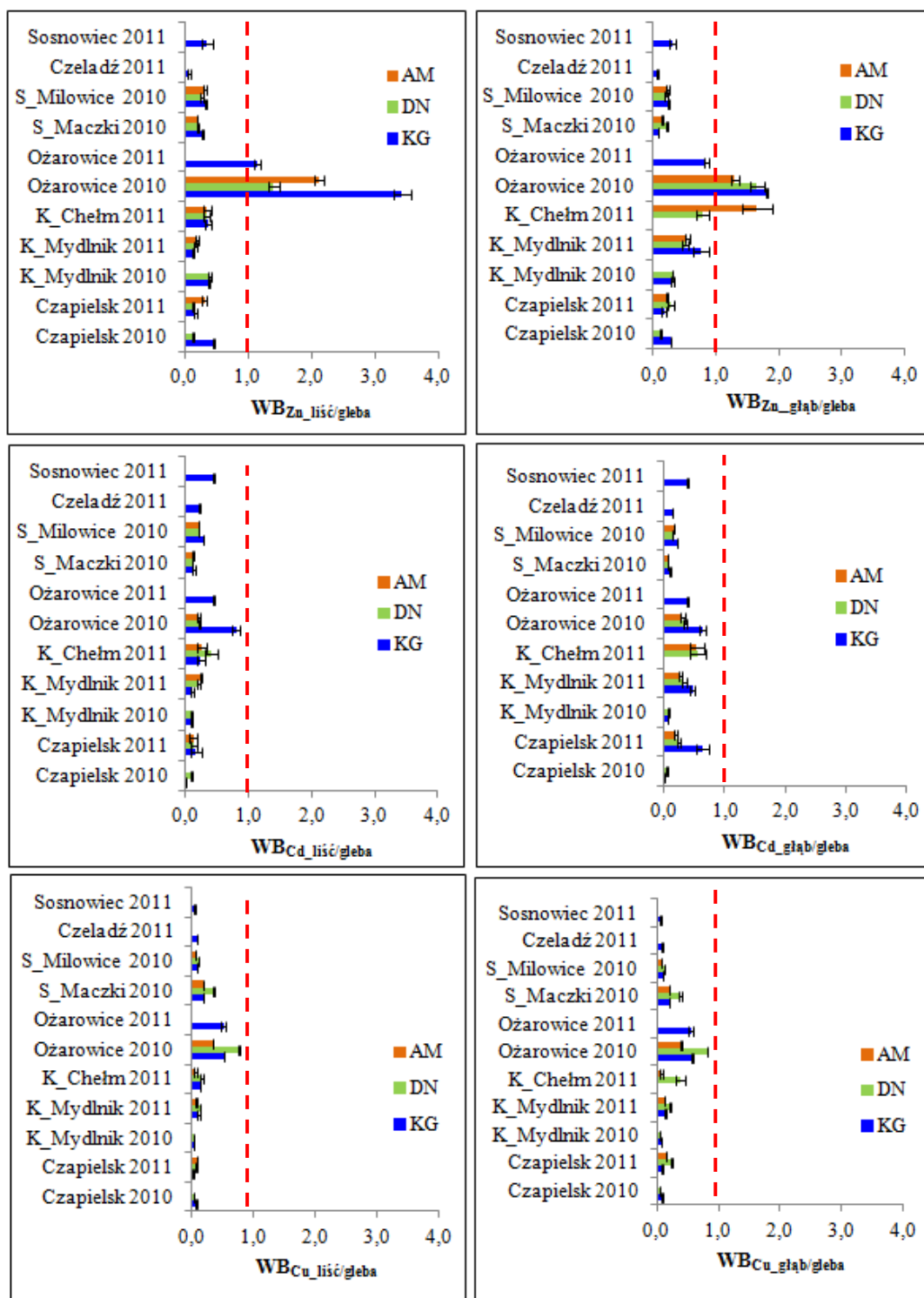
Jednocześnie należy podkreślić, że spośród testowanych odmian kapusty największe wartości WB jonów cynku (wyznaczone dla liści), stwierdzono dla kapusty odmiany Kamienna Głowa ($WB_{Zn_liść/gleba} = 3,4$), mniejsze dla Amager Polna ($WB_{Zn_liść/gleba} = 2,1$), a najmniejsze dla Ditmarska Najwcześniejsza ($WB_{Zn_liść/gleba} = 1,4$). Natomiast największe wartości WB jonów tego pierwiastka dla głąba stwierdzono dla kapusty odmiany Kamienna Głowa ($WB_{Zn_głąb/gleba} = 1,8$), następnie dla Ditmarska Najwcześniejsza ($WB_{Zn_głąb/gleba} = 1,7$), a najmniejsze dla Amager Polna ($WB_{Zn_głąb/gleba} = 1,3$) (rysunek 15).

Należy także podkreślić, że w przypadku kapusty odmiany Kamienna Głowa uprawianej na glebie zlokalizowanej na terenie gminy Ożarówice podobnie jak w sezonie wegetacyjnym roku 2010 również w kolejnym sezonie wegetacyjnym roku 2011, otrzymano wysoką wartość WB jonów cynku dla liści ($WB_{Zn_liść/gleba} = 1,1$).

W przypadku WB_{Cd} stwierdzono, że otrzymane wartości tego współczynnika dla wszystkich testowanych odmian kapusty głowiastej były mniejsze od 1. Dodatkowo stwierdzono, że spośród badanych odmian, niezależnie od lokalizacji, największe wartości WB jonów kadmu dla głąba stwierdzono dla odmiany Kamienna Głowa. Ponadto dla tej odmiany, uprawianej na glebie terenu gminy Ożarówice w sezonie wegetacyjnym roku 2010, wyznaczono największą wartość WB jonów kadmu dla liści ($WB_{Cd_liść/gleba} = 0,79$).

W przypadku WB_{Cu} stwierdzono, że dla wszystkich testowanych odmian kapusty głowiastej otrzymane wartości tego współczynnika były <1 . Ponadto zauważono, że spośród badanych odmian kapusty, Ditmarska Najwcześniejsza wykazuje największą zdolność do pobierania i akumulowania jonów miedzi zarówno w liściach, jak i głąbie, o czym świadczą stosunkowo wysokie wartości $WB_{Cu_liść/gleba}$ oraz $WB_{Cu_głąb/gleba}$ w stosunku do wyznaczonych wartości $WB_{Cu_liść/gleba}$ oraz $WB_{Cu_głąb/gleba}$ dla pozostałych odmian kapusty. Ponadto dla tej odmiany największe wartości $WB_{Cu_liść/gleba}$ oraz $WB_{Cu_głąb/gleba}$ wyznaczono w przypadku jej uprawy na glebie terenu gminy Ożarówice.

Należy w tym miejscu zaznaczyć że, przy stosunkowo niskich zawartościach metali ciężkich oraz niskim odczynie ($pH(H_2O) = 4,96$, $pH(KCl) = 4,01$) jaki oznaczono w próbkach gleb pochodzących z terenu gminy Ożarówice, uzyskano największe wartości WB jonów cynku, kadmu oraz miedzi dla liści, jak i głąbów badanych odmian kapusty głowiastej. Pozwala to stwierdzić, że odczyn gleby miał istotny wpływ na pobieranie jonów tych metali ciężkich przez testowane odmiany kapusty głowiastej.



RYSUNEK 15. Wartości współczynników bioakumulacji jonów cynku (WB_{Zn}), kadmu (WB_{Cd}) oraz miedzi (WB_{Cu}) wyznaczone dla próbek liści ($WB_{Zn_liść/gleba}$, $WB_{Cd_liść/gleba}$, $WB_{Cu_liść/gleba}$) oraz głąbów ($WB_{Zn_głąb/gleba}$, $WB_{Cd_głąb/gleba}$, $WB_{Cu_głąb/gleba}$) kapust głowiastych odmian: Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza oraz Amager Polna pochodzących z upraw polowych prowadzonych w miejscach o różnym poziomie antropopresji w sezonach wegetacyjnych lat 2010 - 2011. Linia przerywaną koloru czerwonego zaznaczono wartość $WP = 1$

Podsumowując, na podstawie wyznaczonych wartości WP i WB jonów cynku oraz kadmu stwierdzono że, spośród testowanych odmian kapusty głowiastej uprawianych na terenie

gminy Ożarówice, odmiana Kamienna Głowa charakteryzowała się największą wartością WB jonów cynku i kadmu zarówno dla liści, jak i głabów. Oceniając stopień bioakumulacji jonów cynku i kadmu stwierdzono, że Kamienna Głowa posiada zdolność do gromadzenia bardzo dużych ilości jonów cynku (WB 3,0 - 6,0) oraz średnich ilości jonów kadmu (WB 0,5 - 1,0). Jednocześnie uzyskane wyniki badań potwierdzają zasadność wyboru kapusty odmiany Kamienna Głowa (rozdział 4.1.2 części doświadczalnej) na optymalnego i skutecznego fitoremediatora gleby z jonów kadmu.

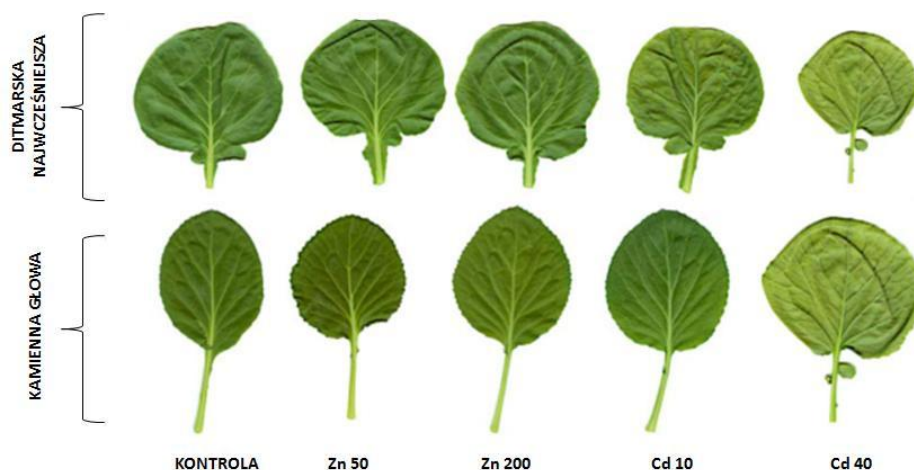
W przypadku miedzi wykazano, że kapusta odmiany Ditmarska Najwcześniejsza posiada największą zdolność do pobierania i akumulowania tego pierwiastka. Jednak wykazuje ona mniejszą skuteczność fitoremediacyjną gleby dla jonów cynku i kadmu, odpowiednio o 2,4 i 3,6 razy w stosunku do odmiany Kamienna Głowa.

Należy zaznaczyć, że próbki kapust pochodzące z upraw prowadzonych na gruntach zlokalizowanych w miejscach o różnym poziomie antropopresji w ramach projektu AGROBIOKAP nie zostały poddane ocenie wpływu metali ciężkich zawartych w glebie na procesy fizjologiczne poszczególnych odmian kapusty głowiastej. Z tego powodu możliwości fitoremediacyjne odmiany Kamienna Głowa w warunkach polowych, nie mogły zostać poparte i uzasadnione o te wyniki badań.

4.3 Uzasadnienie wyboru odpowiedniej odmiany kapusty głowiastej pochodzącej z upraw prowadzonych w warunkach kontrolowanych oraz polowych w sezonach wegetacyjnych lat 2010 -2011

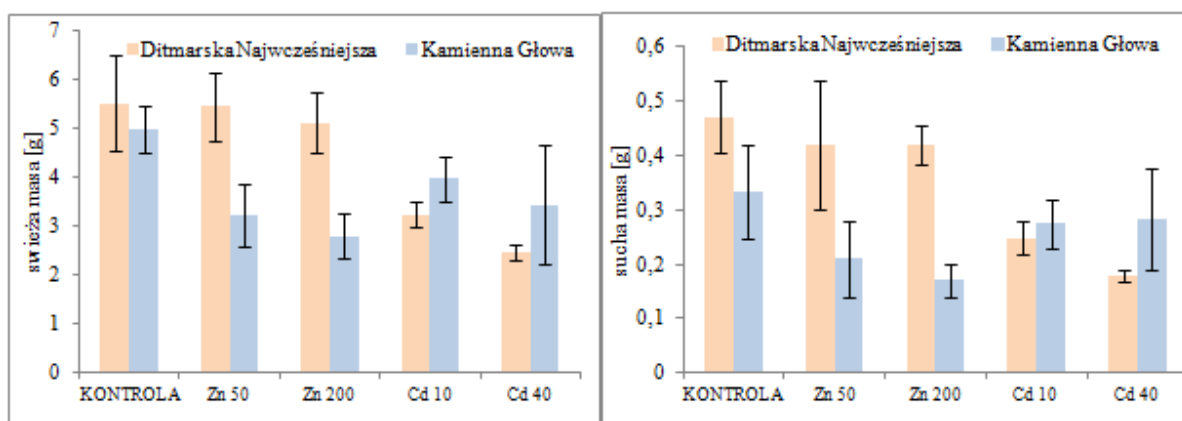
Skuteczna fitoremediacja zanieczyszczeń jest możliwa tylko wtedy gdy wzrost roślin jest „niezagrożony”. Dlatego przy wyborze odpowiedniej odmiany kapusty głowiastej na wydajnego fitoremediatora metali ciężkich, wzięto również pod uwagę wyniki badań dotyczące oceny wpływu kontrolowanego skażenia gleby cynkiem oraz kadmem na procesy fizjologiczne kapusty odmiany Kamienna Głowa oraz Ditmarska Najwcześniejsza. Badania te, jak wcześniej wspomniano zostały przeprowadzone przez zespół naukowy dr hab. inż. Renaty Bączek - Kwinty w Katedrze Fizjologii Roślin na Wydziale Rolniczo – Ekonomicznym, Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie. W tym miejscu należy podkreślić, że nie dysponowano wynikami badań dotyczących reakcji fizjologicznej wywołanej przez metale ciężkie, kapusty odmiany Amager Polna. Z tego względu rozważania nad uzasadnieniem wyboru odpowiedniej odmiany do procesu fitoremediacyjnego, dotyczyły tylko dwóch odmian kapusty głowiastej: Kamienna Głowa i Ditmarska Najwcześniejsza.

Naukowcy z Uniwersytetu im. Hugona Kołłątaja podczas oceny wizualnej kapust odmiany Kamienna Głowa oraz Ditmarska Najwcześniejsza uprawianych w warunkach kontrolowanych nie stwierdzili urazów, takich jak więdnienie oraz martwica liści. Jedynie w przypadku kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza uprawianej na glebie z dodatkiem 40 mg Cd/kg s.m. gleby stwierdzono, że liście tej kapusty różnią się odcieniem zieleni oraz kształtem od liści kapusty tej odmiany uprawianej na glebie bez dodatku zanieczyszczeń (kontrola). Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 16.



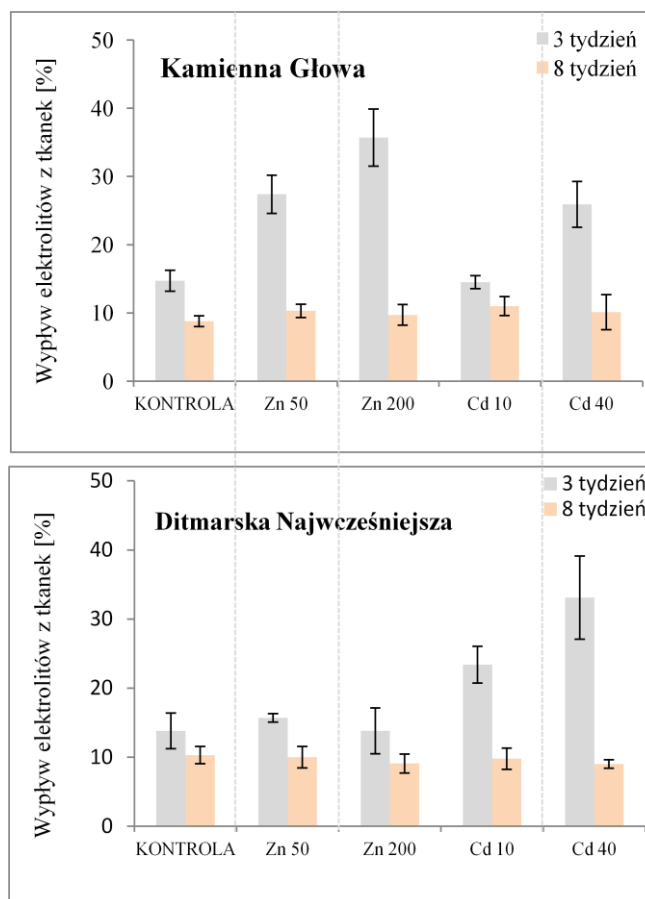
RYСУNEK 16. Właściwości morfologiczne liści kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza oraz Kamienna Głowa. Badania zostały wykonane przez grupę naukowców Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie oraz udostępnione na potrzebę niniejszej rozprawy doktorskiej [85]

Obserwacje wizualne zostały potwierdzone przez kolejne badania biometryczne dotyczące wpływu kontrolowanego skażenia gleby metalami na świeżą i suchą masę liści kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza oraz Kamienna Głowa. W 3 tygodniu wegetacji, naukowcy zaobserwowali spadek masy świeżych oraz suchych liści, zarówno kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza jak i Kamienna Głowa. Szczególnie większa z zastosowanych dawek kadmu (40 mg Cd/kg s.m. gleby) wpłynęła na znaczne zmniejszenie świeżej oraz suchej masy liści kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza. Wyniki tych badań zostały przedstawione w formie wykresu na rysunku 17 [85]. Ponadto zaskakujące wyniki badań uzyskano dla kapusty odmiany Kamienna Głowa. Wykazano, że cynk silniej w porównaniu do kadmu - pierwiastka toksycznego, wpłynął na spadek świeżej i suchej masy liści tej rośliny [85].



RYСУNEK 17. Wpływ kontrolowanego skażenia gleby solami cynku i kadmu na świeżą i suchą masę liści kapusty odmian: Ditmarska Najwcześniejsza oraz Kamienna Głowa w 3 tygodniu wegetacji. Wyniki podano w postaci: średnia z 4 wazonów danej uprawy \pm odchylenie standardowe. Badania zostały wykonane przez grupę naukowców Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie oraz udostępnione na potrzebę niniejszej rozprawy doktorskiej [85] (kontrola- uprawa na glebie bez dodatku wodnych roztworów soli cynku i kadmu, Zn 50 – 50 mg Zn/kg s.m. gleby, Zn 200 – 200 mg Zn/kg s.m. gleby, Cd 10 – 10 mg Cd/kg s.m. gleby, Cd 40 – 40 mg/kg s.m. gleby)

Silniejsze toksyczne działanie jonów kadmu w stosunku do kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza, zostało potwierdzone przez wyniki badań kondumetrycznego oznaczenia wpływu elektrolitów z tkanek kapusty. W 3 tygodniu uprawy kapusty na glebie, do której wprowadzono kadm na poziomie 10 lub 40 mg Cd/kg s.m. gleby, stwierdzono wyższy wyciek jonów z błony komórkowej liści kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza w porównaniu z odmianą kapusty Kamienna Głowa. Jednocześnie stwierdzono, że zwiększenie przepuszczalności błon komórkowych liści odmiany Ditmarska Najwcześniejsza oraz Kamienna Głowa, które pojawiło się w 3 tygodniu wegetacji nie pojawiło się już w 8 tygodniu. Wyniki tych badań zostały przedstawione w formie wykresu na rysunku 18 [85]. Autorzy badań podkreślają, że zakumulowane jony metali ciężkich podczas pierwszych 3 tygodni wegetacji, zostały prawdopodobnie przetransportowane do wakuoli lub unieruchomione w ścianie komórkowej liści, co spowodowało, że w kolejnych tygodniach wegetacji nowo wyrosłe liście zawierały optymalny poziom jonów cynku oraz były pozbawione jonów kadmu. Wyniki tych badań pozwalają stwierdzić, że w początkowym okresie wegetacji Kamienna Głowa charakteryzuje się większą odpornością na stres wywołany przez jony kadmu, natomiast kapusta odmiany Ditmarska Najwcześniejsza przez jony cynku [85].



RYSUNEK 18. Wpływ kontrolowanego skażenia gleby solami cynku i kadmu na stan błony komórkowej oceniony poprzez wpływ elektrolitów z tkanek kapust odmian: Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza w 3 i 8 tygodniu wegetacji. Wyniki podano w postaci: średnia z 4 wazonów danej uprawy \pm odchylenie standardowe. Badania zostały wykonane przez grupę naukowców Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie oraz udostępnione na potrzebę niniejszej rozprawy doktorskiej [85]

(kontrola- uprawa na glebie bez dodatku wodnych roztworów soli cynku i kadmu, Zn 50 – 50 mg Zn/kg s.m. gleby, Zn 200 – 200 mg Zn/kg s.m. gleby, Cd 10 – 10 mg Cd/kg s.m. gleby, Cd 40 – 40 mg/kg s.m. gleby)

Należy w tym miejscu przypomnieć, że - w ramach projektu AGROBIOKAP w Katedrze Chemii Analitycznej, w Katedrze Chemii, Technologii i Biotechnologii Żywności oraz w Katedrze Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej prowadzone były badania dotyczące zagospodarowania i unieszkodliwienia powstałej po zakończeniu procesu fitoremediacyjnego zanieczyszczonej biomasy (sok i wyciągi) kapusty. Miarą przydatności soku z kapusty do zwalczania szkodników roślinnych jest zawartość związków lotnych tzw. glukozynolanów. Z badań naukowych wynika, że kumulacja jonów metali ciężkich w kapuście stymuluje produkcję tych związków. Glukozynolany, a przede wszystkim produkty ich hydrolizy np. izotiocyjaniany wykazują właściwości biobójcze w stosunku do patogenów i szkodników roślinnych. Należy także podkreślić, że

zakumulowane przez kapustę jony metali ciężkich nie są transportowane do soku rośliny, tylko zostają magazynowane w jej wyłokach.

Na podstawie wyników badań oznaczenia zawartości glukozyolanów w soku różnych odmian kapusty białej stwierdzono, że sok uzyskany z kapusty odmiany Kamienna Głowa charakteryzuje się najwyższym stężeniem tych związków. Dodatkowo w przypadku zagospodarowania odpadu kapusty w postaci wyłoków, naukowcy z Katedry Technologii Chemicznej Politechniki Gdańskiej zaproponowali metodę fermentacji metanowej, która umożliwia redukcję materii organicznej, a tym samym ilości biomasy, oraz odzysk energii z odpadu .

Przedstawione wyniki badań dotyczące oceny wpływu kontrolowanego skażenia gleby cynkiem i kadmem na procesy fizjologiczne wykonane przez naukowców Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w Krakowie oraz dotyczące zagospodarowania powstałej biomasy po zakończeniu procesu fitoekstrakcyjnego wykonane przez naukowców Politechniki Gdańskiej, potwierdzają zasadność wyboru kapusty odmiany Kamienna Głowa do dalszych badań, nad oceną potencjału tej rośliny do wykorzystania jej w procesie fitoremediacyjnym, ponieważ:

- ✓ kapusta tej odmiany wykazywała największą odporność na stres wywołany przez jony kadmu, co zostało potwierdzone poprzez ocenę wizualną liści (rysunek 16) oraz ocenę świeżej i suchej masy główek (rysunek 17). Większa z zastosowanych dawek kadmu (40 mg Cd/kg s.m. gleby) wpłynęła na zmniejszenie świeżej masy główek kapust odmian Ditmarska Najwcześniejsza o 55 %, a Kamienna Głowa o 30 %,
- ✓ podobnie jak kapusta odmiany Ditmarska Najwcześniejsza wykazywała odporność na długotrwały stres wywołany przez jony cynku. Zwiększenie przepuszczalności błon komórkowych liści, które pojawiło się w 3 tygodniu wegetacji nie pojawiło się już w 8 tygodniu (rysunek 18),
- ✓ w soku uzyskanym z odmiany Kamienna Głowa oznaczono największe stężenie związków biologicznych takich jak glukozyolany, co stwarza możliwość zagospodarowania go jako środek do zwalczania szkodników roślinnych,
- ✓ dla tej odmiany uprawianej w warunkach kontrolowanych, na glebie z dodatkiem kadmu w ilości 10 mg/kg s.m. gleby w sezonach wegetacyjnych lat 2010 – 2011 uzyskano największe wartości $WB_{Cd}(\text{liść/gleba})$. Podobne wyniki badań uzyskano w doświadczeniu polowym w sezonie wegetacyjnym roku 2010 (uprawa kapusty na glebie terenu gminy Ożarówice), gdzie spośród badanych odmian kapusty,

Kamienna Głowa charakteryzowała się największymi wartościami $WB_{Cd(\text{liść/gleba})}$ i $WB_{Cd(\text{głęb/gleba})}$. Ponadto dla tej odmiany uprawianej w kolejnym sezonie wegetacyjnym roku 2011, na glebie terenu gminy Ożarówice wyznaczono $WB_{Zn(\text{liść/gleba})} > 1$.

5. Potwierdzenie zasadności wykorzystania kapusty białej, odmiany Kamienna Głowa na fitoremediatora gleb skażonych

W celu potwierdzenia zasadności wykorzystania kapusty białej, odmiany Kamienna Głowa na potrzeby procesu fitoekstrakcji metali ciężkich z gleby, w ostatnim sezonie wegetacyjnym roku 2012 z sadzonek pochodzących z jednego źródła – z produkcji ze Strzelna, przeprowadzono jej uprawę w warunkach kontrolowanych (fitotron) oraz polowych.

Należy przypomnieć, że w ostatnim sezonie wegetacyjnym zmianie uległy warunki upraw prowadzonych w sposób kontrolowany. Gleba została zanieczyszczona znaną ilością Zn - 200 mg/kg s.m. gleby, Cd - 10 mg/kg s.m. gleby, oraz obydwoma tymi metalami tj. Zn - 200 mg/kg s.m. gleby i Cd - 10 mg/kg s.m. gleby. Uprawa kapusty głowiastej na glebie do której wprowadzono obydwie roztwory metali ciężkich miała dostarczyć informacji na temat zachodzących interakcji (antagonizm czy synergizm) pomiędzy cynkiem i kadmem. Na podstawie informacji zawartych w literaturze, można stwierdzić, że działanie cynku na akumulację kadmu w poszczególnych roślinach jest niejednoznaczne. Wyniki badań niektórych autorów wskazują, że wzrost dawki kadmu powoduje zwiększenie zawartości cynku w roślinach, podobne relacje występują w sytuacji odwrotnej [115]. Natomiast wyniki innych badań wskazują, że obecność jonów cynku w glebie znacznie obniża proces pobierania oraz akumulacji jonów kadmu przez roślinę [11].

Do oceny możliwości fitoremediacyjnych kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa wykorzystano obliczone wartości współczynnika przenoszenia (WP) oraz współczynnika bioakumulacji (WB) jonów metali.

Biorąc pod uwagę fakt, że kapusta charakteryzuje się dużym przyrostem biomasy w krótkim czasie podjęto również próbę określenia wartości współczynnika wynosu metali (WW) z gleby za pomocą kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa. Wartość tego współczynnika została wyznaczona według wzoru opisanego równaniem (4) w rozdziale 5.4 części teoretycznej.

Należy zaznaczyć, że zawartość rtęci, ołowiu w próbkach kapust pochodzących z upraw wazonowych oraz polowych była poniżej granicy oznaczalności, w związku z tym w dalszych rozważaniach nie wzięto pod uwagę wyników oznaczeń tych metali.

5.1 Uprawa kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa w warunkach kontrolowanych w sezonie wegetacyjnym roku 2012

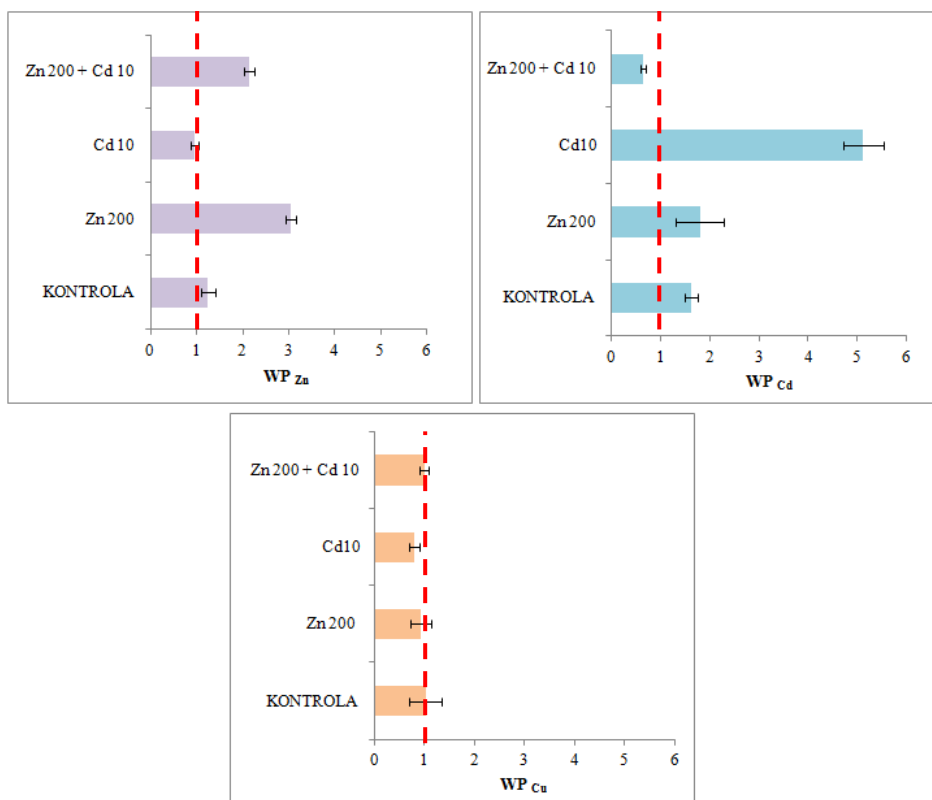
Zbiór danych dotyczących zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb oraz kapust dla sezonu wegetacyjnego 2012 obejmował 4 uprawy (Kontrola, Zn 200, Cd 10, Zn 200 + Cd 10) dla odmiany kapusty Kamienna Głowa. Zawartość jonów cynku, kadmu, miedzi oraz rtęci oznaczono w próbkach gleb oraz w próbkach liści i głąbów badanej odmiany kapusty głowiastej. Uzyskane wyniki w postaci: średnia z 3 trzech oznaczeń $\pm U(k=2)$, przedstawiono w tabeli w załączniku 2.

5.1.1 Współczynniki przenoszenia (WP) jonów cynku, kadmu oraz miedzi

Na podstawie uzyskanych wartości współczynnika przenoszenia jonów cynku ($WP_{Zn} > 1$), stwierdzono, że cynk kumuluje się głównie w liściach kapusty odmiany Kamienna Głowa. Ponadto stwierdzono, że jony cynku w większym stopniu przemieszczają się z głąba do liści przy dawce 200 mg Zn/kg s.m. gleby, o czym świadczy największa wartość WP jonów cynku w tym obiekcie. Wyniki badań zaprezentowano w formie wykresów na rysunku 19.

W odniesieniu do kadmu wykazano podobną zależność: jony kadmu w największym stopniu przemieszczają się z głąba do liści, przy dawce 10 mg Cd/kg s.m. gleby. Stwierdzono również niższe wartości WP jonów cynku oraz kadmu dla kapusty uprawianej na glebie, do której wprowadzono mieszaninę tych metali (Zn 200 + Cd 10) w porównaniu z odpowiednimi wartościami tego współczynnika jaki uzyskano dla kapusty uprawianej na glebie zanieczyszczonej oddzielnie przez te pierwiastki (Zn 200 i Cd 10). Świadczyć to może o hamującym wzajemnym działaniu cynku i kadmu na proces transportu jonów tych metali z głąba do liści (rysunek 19).

W przypadku miedzi wyznaczone wartości WP_{Cu} są porównywalne bez względu na fakt, czy kapustę uprawiano na glebie z dodatkiem jonów metali (Zn 200, Cd 10, Zn 200 + Cd 10) czy bez dodatku (kontrola).



RYСУNEK 19. Wartości współczynników przenoszenia jonów cynku (WP_{Zn}), kadmu (WP_{Cd}) oraz miedzi (WP_{Cu}) wyznaczone dla próbek kapusty głowiastej odmiany Kamienna Głowa pochodzących z kontrolowanych upraw wazonowych sezonu wegetacyjnego roku 2012. Liniją przerywaną koloru czerwonego zaznaczono wartość $WP = 1$

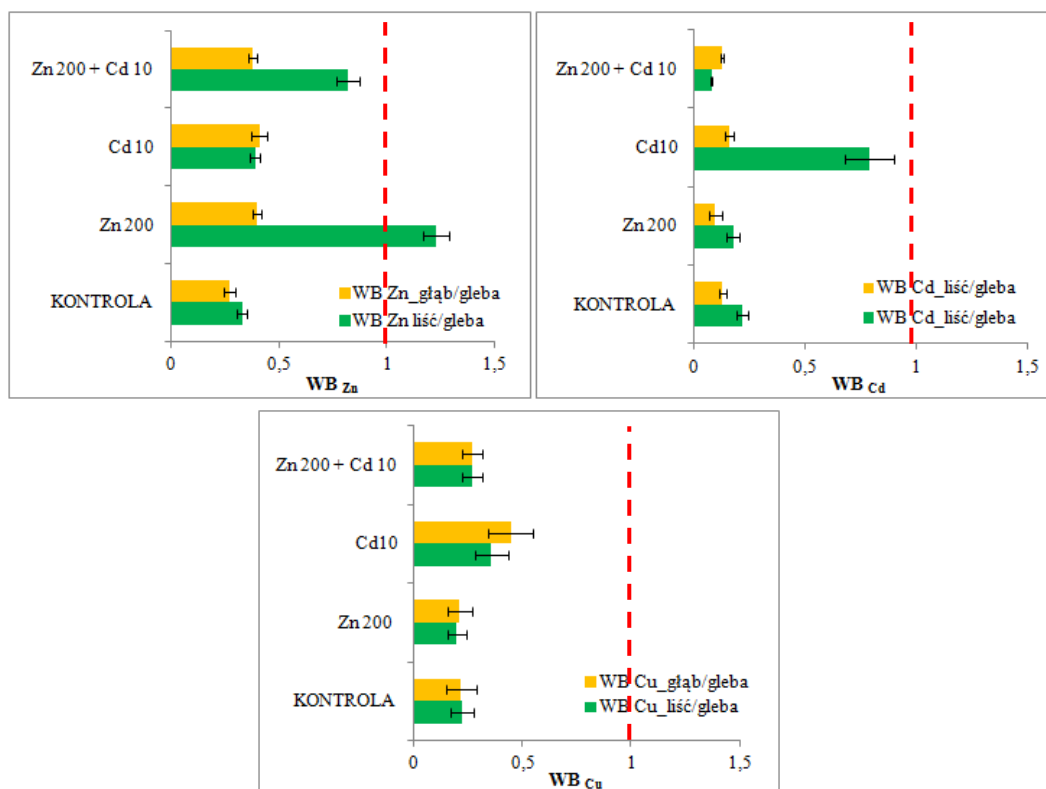
5.1.2 Współczynniki bioakumulacji jonów cynku, kadmu oraz miedzi

Największe wartości WB jonów cynku i kadmu do liści ($WB_{Zn_liść/gleba}$, $WB_{Cd_liść/gleba}$), wykazano dla kapusty głowiastej uprawianej na glebie z dodatkiem cynku (Zn 200) oraz kadmu (Cd 10), a mianowicie $WB_{Zn_liść/gleba} = 1,23$ oraz $WB_{Cd_liść/gleba} = 0,72$. Oceniając stopień bioakumulacji jonów cynku i kadmu stwierdzono, że kapusta wykazuje zdolność do gromadzenia dużych ilości jonów cynku (WB 1,0 – 3,0) oraz średnich ilości jonów kadmu do liści (WB 0,5-1,0) [11]. Wyniki tych badań przedstawiono na rysunku 20.

Wykazano również, niższe wartości WB jonów cynku i kadmu ($WB_{Zn_liść/gleba}$, $WB_{Cd_liść/gleba}$) dla kapusty uprawianej na glebie, do której wprowadzono obydwa metale (Zn 200 + Cd 10) w porównaniu z odpowiednimi wartościami tych współczynników jakie uzyskano dla kapusty uprawianej na glebie zanieczyszczonej oddzielnie przez cynk (Zn 200) oraz kadm (Cd 10). Świadczyć to może o hamującym wzajemnym działaniu cynku i kadmu na proces fitoekstrakcji. Jednocześnie stwierdzono, że

cynek w porównaniu do kadmu w większym stopniu obniża stopień bioakumulacji jonów kadmu z gleby do liści kapusty (rysunek 20).

W przypadku miedzi stwierdzono, że WB_{Cu} zarówno dla liści oraz dla głabów przyjmują wartości w zakresie od 0,2 do 0,5, odpowiednie dla roślin zdolnych do pobierania małych ilości jonów tego pierwiastka [11] (rysunek 20).



RYСУNEK 20. Wartości współczynników bioakumulacji jonów cynku (WB_{Zn}), kadmu (WB_{Cd}) oraz miedzi (WB_{Cu}) wyznaczone dla próbek liści ($WB_{Zn_liśc/gleba}$, $WB_{Cd_liśc/gleba}$, $WB_{Cu_liśc/gleba}$) oraz głabów ($WB_{Zn_glab/gleba}$, $WB_{Cd_glab/gleba}$, $WB_{Cu_glab/gleba}$) kapusty gławiastej odmiany Kamienna Głowa pochodzącej z kontrolowanych upraw wazonowych prowadzonych w sezonie wegetacyjnym roku 2012. Linią przerywaną koloru czerwonego zaznaczono wartość $WB = 1$

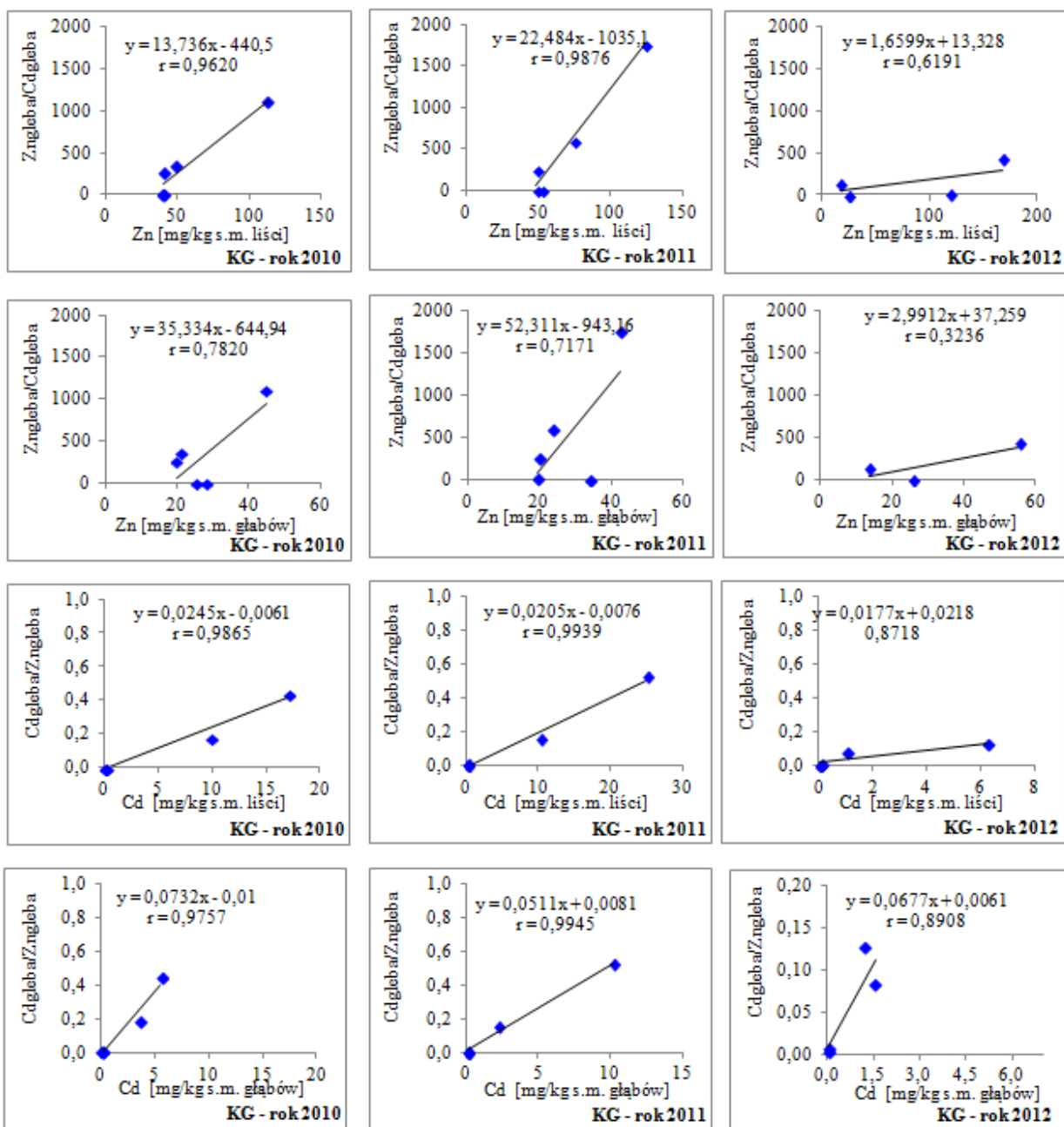
Wzajemne hamujące działanie cynku i kadmu na proces fitoekstrakcji pozwala zaliczyć te metale do grupy pierwiastków antagonistycznych. Antagonizm tych pierwiastków można przedstawić również w postaci zależności zawartości Zn w próbkach liści oraz głabów kapusty od stosunku zawartości Zn do zawartości Cd w próbkach gleb lub w postaci zależności zawartości Cd w próbkach liści oraz głabów kapusty od stosunku zawartości Cd do zawartości Zn w próbkach gleb.

Zależności te wyznaczono oddzielenie dla sezonów wegetacyjnych 2010, 2011 oraz 2012 dla kapusty odmiany Kamienna Głowa oraz dla kapusty odmian Ditmarska Najwcześniejsza i Amager Polna uprawianych w sezonach wegetacyjnych 2010 i 2011, co zostało przedstawione odpowiednio na rysunkach 21, 22, 23. Dla poszczególnych odmian

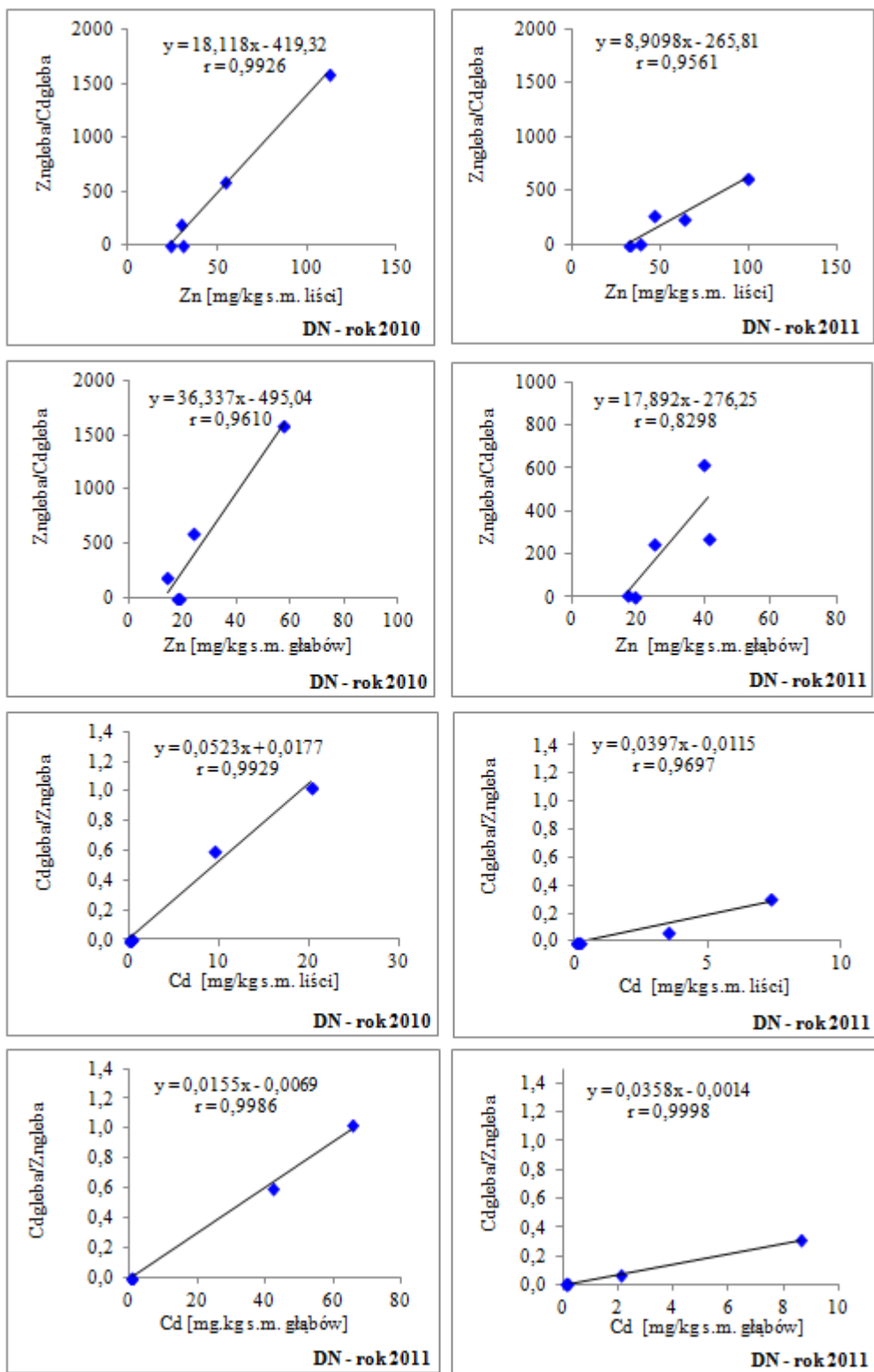
kapusty uprawianych w sezonach wegetacyjnych 2010 i 2011 można zaobserwować silną zależność zawartości Zn(Cd) w próbkach liści oraz głąbów od stosunku zawartości Zn (Cd) do zawartości Cd (Zn) w próbkach gleb, o czym świadczą wysokie wartości liczbowe współczynników korelacji ($r > 0,7$).

Na podstawie danych przedstawionych na wykresach (rysunek 21, 22, 22 – sezony wegetacyjne 2010 i 2011) można stwierdzić, że im wyższa wartość stosunku jonów cynku do kadmu (i odpowiednio kadmu do cynku) w próbkach gleb, tym wyższe zawartości jonów cynku (i odpowiednio kadmu) w próbkach nadziemnych części kapusty (liści i głąbów). Taki wpływ zarówno jonów cynku oraz kadmu w stosunku do siebie powoduje pogorszenie wydajności procesu oczyszczania gleby z tych pierwiastków przez kapustę. Jednak jest to informacja bardzo przydatna podczas planowania procesu oczyszczania gleby z tych metali.

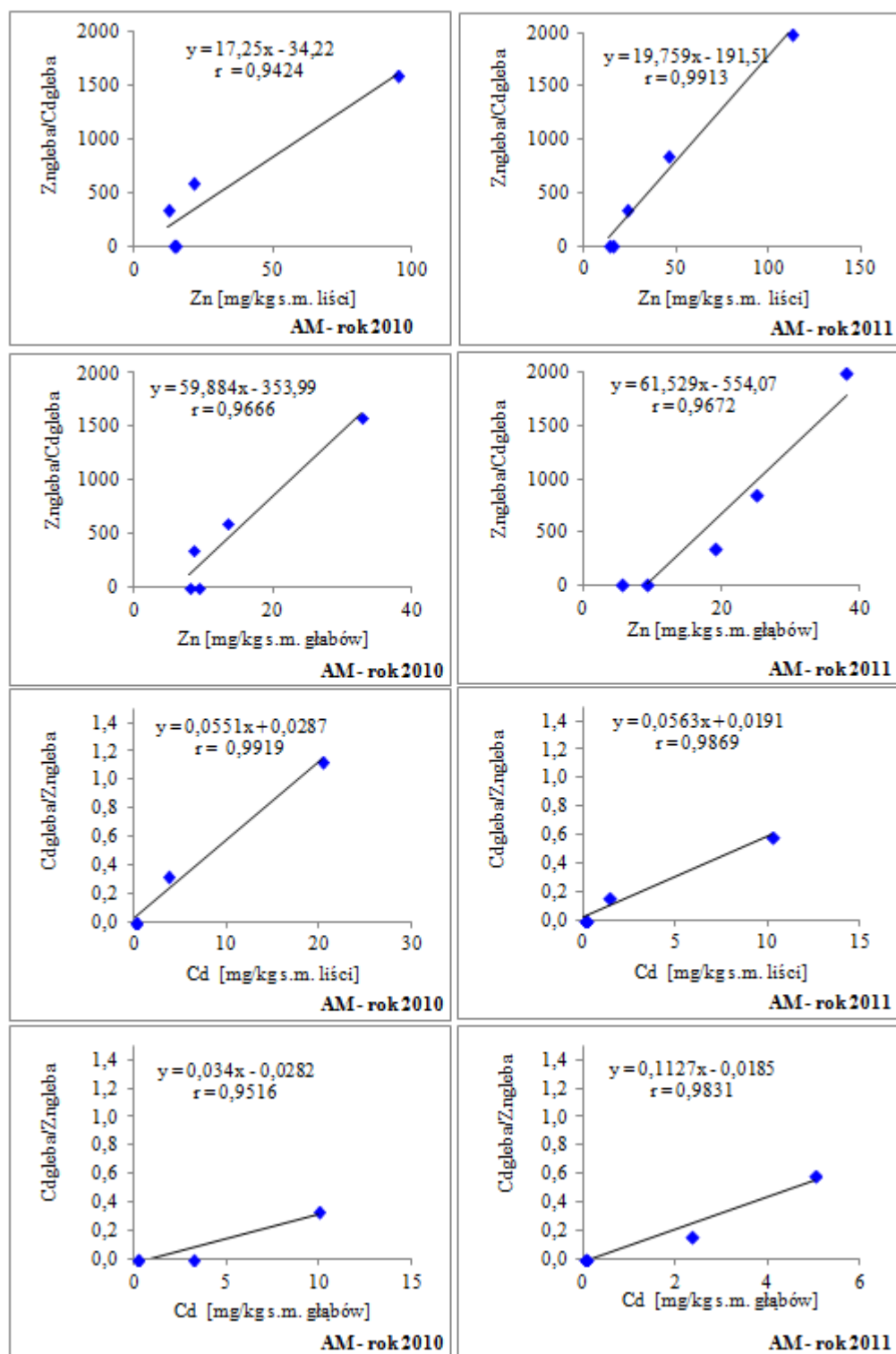
Powyższe korelacje dotyczące silnych zależności zawartości jonów kadmu w próbkach kapusty odmiany Kamienna Głowa od stosunku zawartości jonów kadmu do zawartości jonów cynku w próbkach gleb stwierdzono również w sezonie wegetacyjnym 2012. Natomiast przyjęta forma prezentacji korelacji nie pozwala stwierdzić silnych zależności pomiędzy zawartością jonów cynku w próbkach liści oraz głąbów kapusty odmiany Kamienna Głowa od stosunku zawartości jonów cynku do zawartości jonów kadmu w próbkach gleb.



RYSUNEK 21. Zależności zawartości Zn (Cd) w próbkach liści oraz głabów kapusty odmiany Kamienna Głowa od stosunku zawartości Zn (Cd) do zawartości Cd (Zn) w próbkach gleb w sezonach wegetacyjnych 2010, 2011 oraz 2012



RYСУNEK 22. Zależności zawartości Zn (Cd) w próbkach liści oraz głąbów kapusty odmiany Ditmarska Najwcześniejsza od stosunku zawartości Zn (Cd) do zawartości Cd (Zn) w próbkach gleb w sezonach wegetacyjnych 2010, 2011



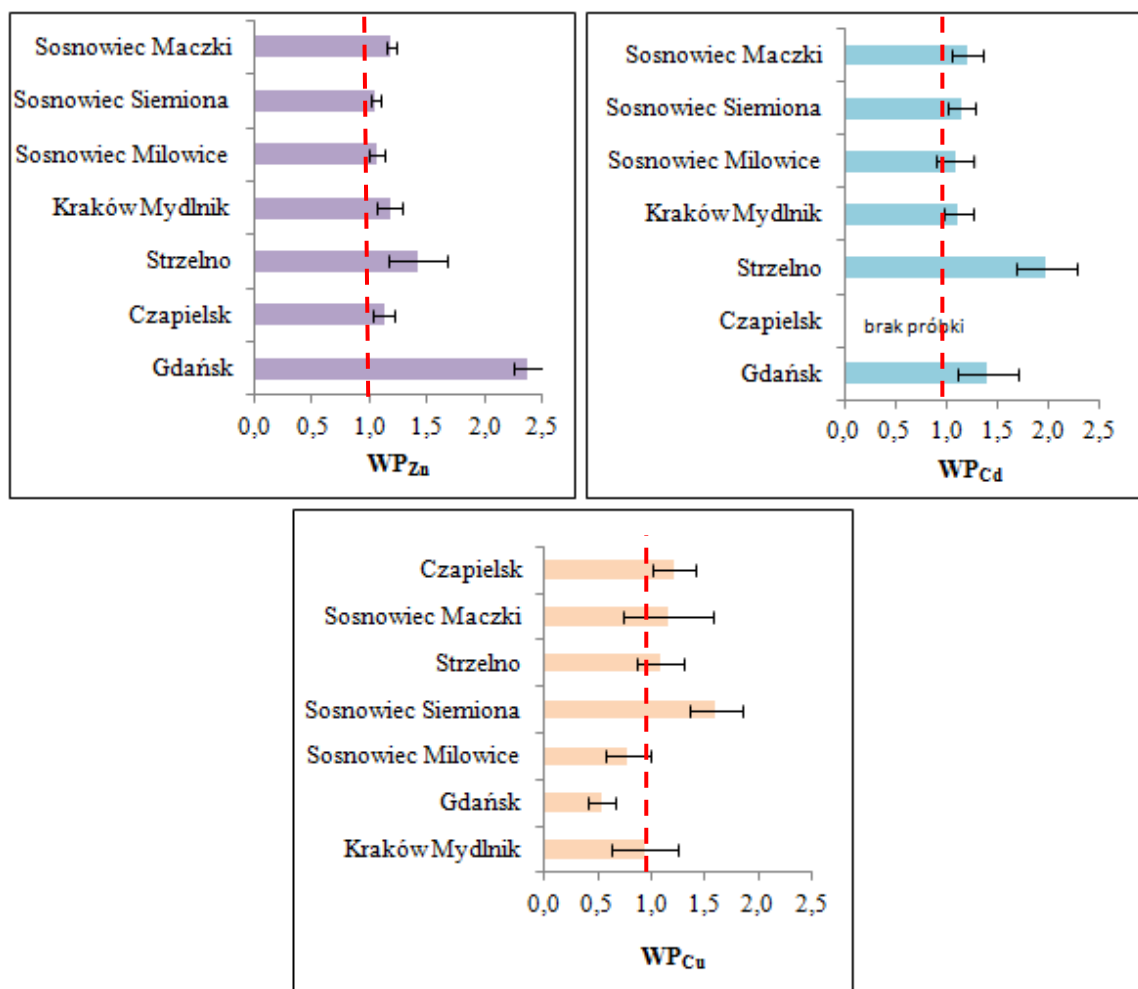
RYSUNEK 23. Zależności zawartości Zn (Cd) w próbkach liści oraz głębiów kapusty odmiany Amager Polna od stosunku zawartości Zn (Cd) do zawartości Cd (Zn) w próbkach gleb w sezonach wegetacyjnych 2010, 2011

5.2 Uprawa kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa w warunkach polowych w sezonie wegetacyjnym roku 2012

Zbiór danych dotyczących zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb oraz kapust dla sezonu wegetacyjnego 2012 obejmował 7 upraw (Gdańsk, Czapielsk Strzelno, Kraków Mydlnik, Sosnowiec Miłowice, Sosnowiec Siemiona, Sosnowiec Maczki) dla odmiany kapusty Kamienna Głowa. Zawartość jonów cynku, kadmu, miedzi, ołowiu oraz rtęci oznaczono w próbkach gleb oraz w próbkach liści i głąbów badanej odmiany kapusty głowiastej. Uzyskane wyniki w postaci: średnia z 3 trzech oznaczeń $\pm U(k=2)$, przedstawiono w tabeli w załączniku 1.

5.2.1 Współczynniki przenoszenia (WP) jonów cynku, kadmu i miedzi

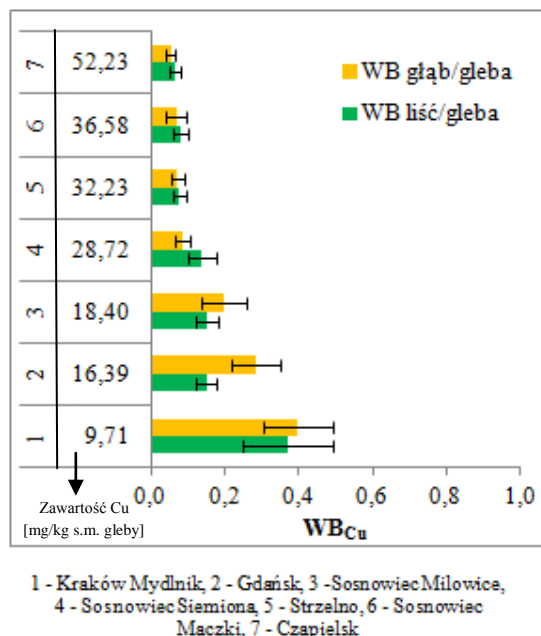
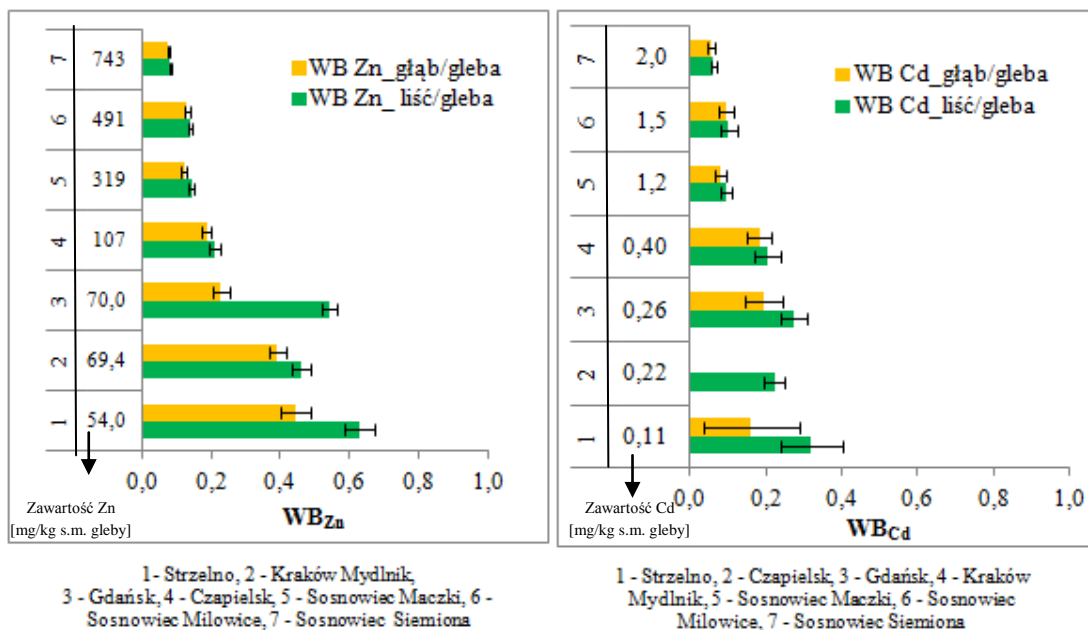
Na podstawie uzyskanych wartości współczynników przenoszenia jonów cynku (WP_{Zn}) oraz kadmu (WP_{Cd}) stwierdzono, że metale te kumulują się głównie w liściach kapusty odmiany Kamienna Głowa, o czym świadczą wartości $WP > 1$. Wyniki badań zostały zaprezentowane w formie wykresów na rysunku 24. W przypadku miedzi stwierdzono, że im wyższa zawartość tego metalu w glebie tym pierwiastek ten w większym stopniu przemieszcza się z głęba do liści kapusty.



RYSUNEK 24. Wartości współczynników przenoszenia jonów cynku (WP_{Zn}), kadmu (WP_{Cd}) oraz miedzi (WP_{Cu}) wyznaczone dla próbek kapusty głowiastej odmiany Kamienna Głowa pochodzących z upraw polowych prowadzonych w miejscach o różnym poziomie antropopresji w sezonie wegetacyjnym roku 2012. Liną przerywaną koloru czerwonego zaznaczono wartość $WP = 1$

5.2.2 Współczynniki bioakumulacji jonów cynku, kadmu oraz miedzi

Największe wartości WB jonów cynku, kadmu oraz miedzi zarówno dla liści, jak i głąbów wykazano dla kapusty odmiany Kamienna Głowa uprawianej na gruncie, gdzie poziom zawartości Zn wynosił od 54 do 70 mg/kg s.m. gleby, Cd od 0,1 do 0,4 mg/kg s.m. gleby oraz Cu od 9,71 do 18,40 mg/kg s.m. gleby. Przy wyższych zawartościach jonów tych pierwiastków w glebie, stwierdzono niższe wartości WB jonów tych metali dla liści i głąbów. Wyniki badań zostały przedstawione w formie wykresów na rysunku 25.



RYSUNEK 25. Wartości współczynników bioakumulacji jonów cynku (WB_{Zn}), kadmu (WB_{Cd}) wyznaczone dla próbek liści ($WB_{Zn_liść/gleba}$, $WB_{Cd_liść/gleba}$, $WB_{Cu_liść/gleba}$) oraz głębiów ($WB_{Zn_głęb/gleba}$, $WB_{Cd_głęb/gleba}$, $WB_{Cu_głęb/gleba}$) kapusty głowiastej odmiany Kamienna Głowa pochodzących z upraw polowych prowadzonych w miejscach o różnym poziomie antropopresji w sezonie wegetacyjnym roku 2012

5.3 Współczynniki wynosu jonów cynku, kadmu oraz miedzi (WW) wyznaczone dla próbek kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa pochodzącej z kontrolowanych upraw wazonowych oraz upraw polowych

Wartości współczynnika wynosu jonów metali (WW) obliczono na podstawie zadeklarowanej przez producentów sadzonek wielkości plonu kapusty uzyskiwanego z jednego hektara pola (dla kapusty 150 - 300 t/ha ś.m.) oraz zawartości metali ciężkich

w próbkach liści kapusty odmiany Kamienna Głowa. W tabeli 14 przedstawiono oszacowane wartości WW jonów cynku, kadmu i miedzi z gleb uzyskane za pomocą kapusty głowiastej, odmiany Kamienna Głowa uprawianej w warunkach kontrolowanych oraz w warunkach polowych w sezonie wegetacyjnym roku 2012.

TABELA 14. Oszacowane wartości WW jonów cynku, kadmu i miedzi z gleb za pomocą kapusty odmiany Kamienna Głowa uprawianej w warunkach kontrolowanych oraz w warunkach polowych w sezonie wegetacyjnym roku 2012

Opis próbki	BIOMASA [t/ha ś.m.]	WW [g/ha]		
		Zn	Cd	Cu
uprawa wazonowa				
KONTROLA	150	251	1,1	31
	300	503	2,2	63
Zn 200	150	2516	0,85	25
	300	5033	1,7	50
Cd 10	150	364	93,8	41
	300	729	187,7	82
Zn 200 + Cd 10	150	1791	15,1	36
	300	3583	30,2	73
uprawa polowa				
Gdańsk	150	570	0,53	37
	300	1140	1,1	74
Czapielsk	150	335	0,75	50
	300	670	1,5	100
Strzelno	150	510	1,1	37
	300	1020	2,1	75
Kraków Mydlnik	150	478	1,2	54
	300	956	2,4	108
Sosnowiec Miłowice	150	1020	2,3	42
	300	2040	4,7	84
Sosnowiec Siemiona	150	902	1,9	59
	300	1803	3,8	118
Sosnowiec Maczki	150	689	1,8	79
	300	1378	3,6	158

Z danych przedstawionych w tabeli 14 można wnioskować, że duża biomasa kapusty znacznie wpływa na poprawę wydajności procesu oczyszczania gleby z jonów metali ciężkich.

Na podstawie wyników badań (tabela 14) stwierdzono, że w przypadku kapusty uprawianej w warunkach kontrolowanych przy założeniu plonu kapusty od 150 do

300 t/ha ś.m. szacunkowa wartość WW jonów cynku z gleby o naturalnej zawartości tego metalu w glebie wynosi od 251⁽¹⁵⁰⁾⁶ do 503⁽³⁰⁰⁾⁷ g/ha (kontrola). Natomiast w przypadku kapusty uprawianej na glebie silnie zanieczyszczonej przez cynk (Zn 200) oszacowano, że jest ona w stanie usunąć od 2516¹⁵⁰ do 5033³⁰⁰ g Zn/ha. W przypadku kapusty uprawianej w warunkach polowych na glebie zawierającej cynk na poziomie od 50 do 100 mg/kg s.m. gleby (Gdańsk, Czapielsk, Strzelno, Kraków) przy założeniu plonu kapusty od 150 do 300 t/ha ś.m. stwierdzono, że jest ona w stanie usunąć od 335¹⁵⁰ do 1140³⁰⁰ kg/ha jonów tego metalu, natomiast na glebie zawierającej cynk na poziomie od 319 do 743 mg/kg s.m. gleby (dzielnice Sosnowca) oszacowano, że wartość WW jonów cynku wynosi od 689¹⁵⁰ do 2040³⁰⁰ g/ha.

Uzyskane wartości WW jonów cynku z gleby za pomocą kapusty uprawianej w warunkach kontrolowanych na glebie, do której dodano 200 mg Zn/kg s.m. gleby są porównywalne do wartości WW jonów cynku wyznaczonego dla rośliny zaliczanej do grona hiperakumulatorów - rzeżusznika (*Cardaminopsis halleri*), która przy biomasy wynoszącej około 0,9 t/ha kształtuje się na poziomie 4 kg/ha [116]. Ponadto uzyskane wyniki zgodne są z obserwacjami innych badaczy dotyczącymi praktycznego wykorzystania kapusty białej do fitoremediacji gleby zanieczyszczonej metalami ciężkimi, gdzie wykazano, że wśród dziewięciu testowanych roślin uprawnych, kapusta biała okazała się najlepszym fitoremediatorem jonów cynku [81].

W przypadku kadmu, przy plonie kapusty od 150 – 300 t/ha ś.m. przewidywana wartość WW jonów tego metalu z niezanieczyszczonej chemicznie gleby kadmem (kontrola) wynosi od 1,1¹⁵⁰ do 2,2³⁰⁰ g/ha, natomiast w glebie nawożonej dawką 10 mg Cd/kg s.m. gleby od 93,8¹⁵⁰ do 187,7³⁰⁰ g/ha (tabela 12). W przypadku kapusty uprawianej w warunkach polowych na glebach dzielnic Sosnowca, gdzie zawartość kadmu kształtowała się na poziomie od 1,2 do 2 mg/kg s.m. gleby przy założeniu jej plonu od 150 – 300 t/ha ś.m. stwierdzono, że może ona usunąć od 1,8¹⁵⁰ do 4,7³⁰⁰ g/ha jonów tego metalu.

Interesujący jest fakt, że kapusta uprawiana w warunkach kontrolowanych oraz polowych wykazuje wyższą zdolność fitoremediacyjną jonów kadmu od niedawno zgłoszonego jako hiperakumulatora tego pierwiastka - buraka liściowego (*Beta vulgaris* L. var. *cicla*). W badaniach terenowych przeprowadzonych w Chinach wykazano, że roślina ta może maksymalnie usunąć 144,6 mg Cd /ha (w przeliczeniu na suchą masę) w jednym sezonie wegetacyjnym [117]. Porównując ze sobą wartości WW jonów kadmu (zakładając

⁶wartość WW jonów oznaczanych metali przy założeniu plonu kapusty 150 t/ha ś.m

⁷wartość WW oznaczanych metali przy założeniu plonu kapusty 300 t/ha ś.m

10 % suchej masy kapusty) jakie oszacowano dla kapusty uprawianej w warunkach polowych na glebie dzielnicy Sosnowca – Siemiona zawierającej 2 mg Cd/kg s.m. gleby z wartością WW jonów tego pierwiastka wyznaczono dla buraka liściowego można stwierdzić, że kapusta przy plonie 15 – 30 t/ha s.m. jest w stanie usunąć o 12 i 24 razy więcej tego metalu w porównaniu z burakiem liściowym. Natomiast uprawa kapusty w warunkach kontrolowanych (Cd 10) przy założeniu jej plonu 15 – 30 t/ha s.m. może zapewnić o 650 i 1300 razy większą wartość WW jonów tego metalu w stosunku do buraka liściowego [117].

Uzyskane wartości WW jonów miedzi przez kapustę są stosunkowo niskie w porównaniu do wartości WW jonów tego metalu jaki można uzyskać przy wykorzystaniu innych roślin.

Jak wcześniej wspomniano obecnie znanych jest około 20 gatunków roślin zdolnych do oczyszczania gleby z cynku oraz 5 gatunków roślin zaliczanych do hiperakumulatorów kadmu. Do najbardziej znanych i najlepiej poznanych hiperakumulatorów cynku i kadmu należy tobołek alpejski (*Thlaspi caerulescens*), który posiada zdolność do akumulacji do 39 600 mg Zn i 1800 mg Cd w 1 kg s.m. organów nadziemnych. Wielu autorów podaje, że przeszkodą w ich praktycznym zastosowaniu jest niewielka biomasa, nieprzekraczająca w korzystnych warunkach nawet 2-3 t/ha s.m. Można jednak wykazać, na podstawie wielu doniesień literaturowych oraz wyników badań przeprowadzonych w ramach realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej, że intensywna akumulacja zanieczyszczeń przez niektóre rośliny hiperakumulatorowe, znacznie rekompensuje niewielki plon ich biomasy, co w rezultacie daje zadawalający efekt końcowy w racjonalnie krótkim czasie. Przykładowo, wartość WW jonów cynku i kadmu na poziomie odpowiednio 103 i 4,7 kg/ha można uzyskać przy wykorzystaniu wspomnianego wcześniej tobołka alpejskiego, zakładając średnio plon biomasy na poziomie 2,6 t/ha. W przypadku kapusty zakładając również stosunkowo niski plon, jak dla tej rośliny wynoszący 15 t/ha s.m. uprawianej na glebie zanieczyszczonej przez cynk i kadm (Zn 200 i Cd 10) przewidywana wartość WW jonów cynku wynosi 1,7⁽¹⁵⁾⁸ kg/ha, a jonów kadmu 0,09¹⁵ kg/ha.

Należy także podkreślić, że głównym ograniczeniem w praktycznym wykorzystaniu naturalnych hiperakumulatorów do oczyszczania gleb zanieczyszczonych metalami jest brak opracowanej technologii uprawy i zbioru tych roślin. Ma to bez wątpienia duże znaczenie, gdyż zbiór roślin hiperakumulatorowych jest stosunkowo trudny ze względu na ich rozetowaty pokrój i niewielkie kształty. Dodatkowo tak jak zostało wspomniane w rozdziale

⁸ wartość WW jonów cynku, kadmu, miedzi przy założeniu plonu kapusty 15 t/ha s.m.

5.2 części teoretycznej, ich zbiór może być utrudniony przez kruszące się liście, które mogą stać się źródłem wtórnej emisji zanieczyszczeń.

Wymienione wyżej ograniczenia roślin hiperakumulatorowych należą z kolei do zalet kapusty głowiastej. Jest to roślina uprawna, w związku z tym technologia jej uprawy i zbioru jest już od dawna opracowana i wykorzystywana przez rolników. Ponadto na podstawie wartości WW jonów cynku oraz kadmu, można stwierdzić, że duży plon biomasy poprawia wydajność procesu oczyszczania gleby.

6. Zastosowanie związków chelatujących – EDDS i CA do zwiększenia pobierania jonów cynku, kadmu i miedzi przez kapustę odmiany Kamienna Głowa uprawianej w warunkach polowych na glebie zlokalizowanej w Krakowie

Zbiór danych dotyczących zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb oraz kapust dla sezonu wegetacyjnego 2012 obejmował 3 uprawy (Kontrola, EDDS oraz CA) dla odmiany kapusty Kamienna Głowa. Zawartość jonów cynku, kadmu, miedzi ołowiu oraz rtęci oznaczono w próbkach gleb oraz w próbkach liści i głąbów badanej odmiany kapusty głowiastej. Uzyskane wyniki w postaci: średnia z 3 trzech oznaczeń $\pm U(k=2)$, przedstawiono w tabeli w załączniku 1.

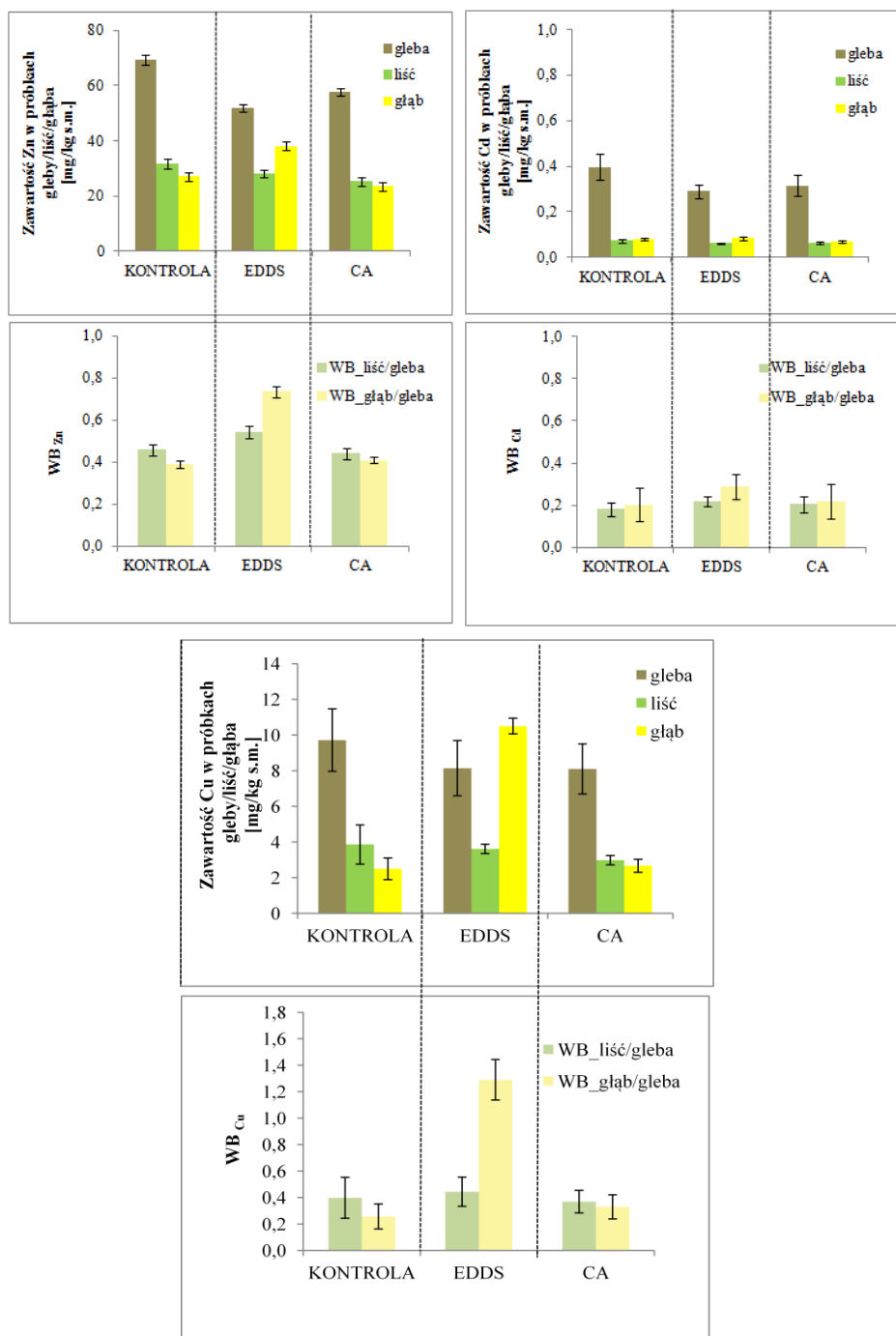
Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że związek EDDS w najwyższym stopniu wspomógł proces pobierania i transportu jonów miedzi do głąba kapusty. Średnia zawartość miedzi w próbkach głąbów wzrosła w tym przypadku 4 - krotnie w stosunku kontroli (od 2,5 mg/kg s.m. głąbów w uprawie kontrolnej do 10,5 mg/kg s.m. głąbów po zastosowaniu EDDS). Natomiast CA spowodował w analogicznych warunkach 1,1 – krotny wzrost pobierania jonów miedzi przez głąby kapusty. Pozwala to wnioskować, że EDDS skuteczniej wznaga proces pobierania jonów miedzi przez kapustę w porównaniu do CA. Należy także podkreślić, że uzyskane wartości współczynników bioakumulacji jonów miedzi są wielokrotnie niższe od wartości oczekiwanej, uważanej za graniczną dla procesu hiperakumulacji. Wyniki badań zostały przedstawione w formie wykresów na rysunku 26. Podobne wyniki badań dotyczące wspomaganego pobierania jonów miedzi przez roślinę przy zastosowaniu EDDS uzyskano w innych badaniach [118]. Wykazano, że zastosowanie EDDS spowodowało wzrost zawartości tego pierwiastka w biomase kukurydzy o 7,7 razy więcej w stosunku do kontroli. Podkreślono także, że pomimo znacznego wzrostu zawartości miedzi w biomase kukurydzy przy zastosowaniu EDDS, jest to wartość ciągle niewystarczająca dla zapewnienia wydajnego procesu oczyszczania gleby [118].

W przypadku pozostałych badanych jonów metali stwierdzono, że średnia zawartość jonów cynku w próbkach głąbów i liści przy zastosowaniu EDDS wzrosła 1,9 i 1,2 – krotnie, a przy zastosowaniu CA zarówno w próbkach głąbów, jak i liści stwierdzono 1,0 - krotny wzrost zawartości tego pierwiastka stosunku do kontroli. W przypadku jonów kadmu, EDDS spowodował 1,4 i 1,2 – krotny wzrost pobierania jonów tego metalu przez odpowiednio głąby i liście kapusty, natomiast przy zastosowaniu CA średnia zawartość jonów tego metalu zarówno w próbkach głąbów, jaki i liści wzrosła 1,1 – krotnie w stosunku do kontroli (rysunek 26).

Na podstawie uzyskanych wyników badań dotyczących zawartości jonów cynku, kadmu oraz miedzi w próbkach gleb oraz liści i głąbów kapusty podjęto próbę określenia skuteczności oczyszczania 1 ha gleby z tych jonów przez kapustę odmiany Kamienna Głowa przy zastosowaniu substancji chelatujących - EDDS i CA. W szacowaniu przyjęto następujące wielkości poszczególnych parametrów: ρ (gęstość objętościowa gleby) = 1 g/cm³, d (głębokość warstwy gleby) = 20 cm, V (objętość gleby) = 2000 m³, oznaczone zawartości metali ciężkich w próbkach gleb odpowiadają jej średniej zawartości w całej objętości, masa gleby = 2000 t, plon kapusty w przeliczeniu na suchą masę liści – od 15 do 30 t s.m. Wyniki tych obliczeń zestawiono w tabeli 15.

Na podstawie wyników badań zestawionych w tabeli 15 stwierdzono, że skuteczność oczyszczania 1 ha gleby z jonów cynku, kadmu oraz miedzi w wyniku ich pobrania przez kapustę przy zastosowaniu obu substancji chelatujących jest rzędu nie przekraczającego 1 %. Oznacza to, że w jednym sezonie wegetacyjnym kapusta jest w stanie pobrać mniej niż 1 % początkowej całkowitej zawartości jonów badanych metali z gleby. Przedstawione wyniki badań pozwalają stwierdzić, że proces fitoekstrakcji jonów cynku, kadmu oraz miedzi, nawet w warunkach wspomagania związkami kompleksującymi jest mało skuteczny.

Należy także podkreślić, że wprowadzanie substancji chelatujących do gleby wiąże się z ryzykiem wymywania metali z gleby wraz z wodą. Ponadto istnieje również ryzyko, że ten mechanizm wymywania metali z gleby w znacznie większym stopniu może przyczynić się do ich ubytku z gleby niż proces fitoekstrakcji [118]. Jednak na podstawie danych literaturowych można wnioskować, że skuteczność fitoekstrakcji oraz relacje między ilością metali pobieranych przez rośliny i wymywanych w głąb profilu glebowego można w znacznym stopniu modyfikować optymalizując rodzaj i dawkę substancji kompleksujących oraz dostosowując je do właściwości gleby [119].



RYСУNEK 26. Zawartości jonów cynku, kadmu oraz miedzi w próbkach gleb, liści oraz głębow kapusty wraz z wartościami współczynników bioakumulacji jonów cynku, kadmu oraz miedzi dla liści i głębow kapusty odmiany Kamienna Głowa uprawianej w warunkach polowych w Krakowie

TABELA 15. Skuteczność oczyszczania 1 ha gleby z jonów cynku, kadmu oraz miedzi przez kapustę odmiany Kamienna Głowa przy zastosowaniu substancji chelatujących EDDS i CA

	SKUTECZNOŚĆ OCZYSZCZANIA 1 ha gleby (%)	
	15 t s.m. liści	30 t s.m. liści
Zn		
KONTROLA	0,34	0,69
EDDS	0,41	0,81
CA	0,33	0,66
Cd		
KONTROLA	0,14	0,27
EDDS	0,16	0,33
CA	0,15	0,31
Cu		
KONTROLA	0,30	0,60
EDDS	0,33	0,67
CA	0,28	0,55

EDDS – kwas etylenodiaminotetradiburszynowy

CA – kwas octowy

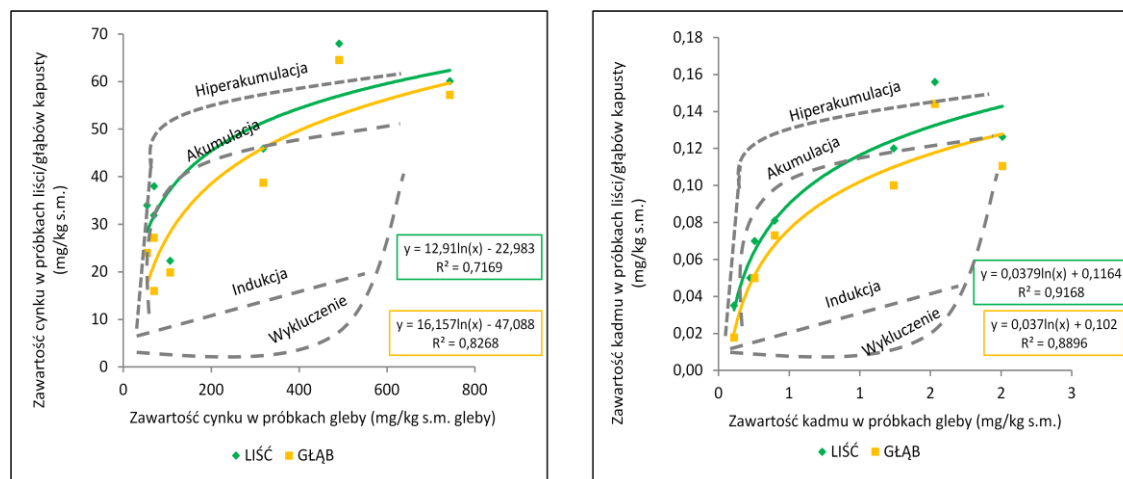
Podsumowując powyższe rozważania, zarówno EDDS, jak i CA wpływa na pobranie jonów badanych metali z gleby przez kapustę, jednak ich zawartość w poszczególnych częściach kapusty oraz ich skuteczność oczyszczania w warunkach zastosowanych w doświadczeniu są niższe od wymaganych dla ich skutecznej fitoremediacji.

7. Próba określenia odpowiedzi fizjologicznej kapusty odmiany Kamienna Głowa wobec obecnych w glebie jonów cynku i kadmu

Zgodnie z informacjami przedstawionymi w części teoretycznej niniejszej rozprawy doktorskiej można wyróżnić dwa mechanizmy przystosowawcze rośliny do wzrostu na terenach zanieczyszczonych przez metale ciężkie:

- ✓ unikanie pobierania jonów metali (ang. true exclusions),
- ✓ akumulacja jonów metalu/metali w poszczególnych organach roślin (hiperakumulacja, akumulacja i indykacja) [61].

W związku z powyższym w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej na podstawie zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb oraz kapust odmiany Kamienna Głowa pochodzących z upraw polowych sezonu wegetacyjnego roku 2012 podjęto próbę określenia zależności między zawartością jonów cynku i kadmu w próbkach liści i głąbów kapusty tej odmiany w stosunku do ich zawartości w próbkach gleb. Wyniki tych badań przedstawiono w formie wykresów na rysunku 27.



RYСУNEK 27. Zawartości jonów cynku i kadmu w kapuście odmiany Kamienna Głowa w zależności od ich stężenia w glebie. Liniją przerywaną koloru szarego zaznaczono typowy przebieg krzywych w zależności od odpowiedzi roślin wobec obecności w środowisku zanieczyszczeń [17, 61, 101]

Na podstawie wyników badań zestawionych na rysunku można stwierdzić, że uzyskane krzywe mają kształt charakterystyczny dla roślin które w celu przetrwania w trudnych warunkach środowiska ich bytowania wykształciły strategie przystosowawczą określaną jako „strategia akumulacji” zanieczyszczeń. Rośliny o takiej strategii gromadzą jony metali w pędach w ilościach wyższych w stosunku do ich zawartości w korzeniach [17, 61]. Niestety w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej nie dysponowano materiałem roślinnym w postaci korzenia kapusty aby stwierdzić, że taka zależność zachodzi pomiędzy korzeniem a głąbem oraz korzeniem a liśćmi kapusty odmiany Kamienna Głowa. Powołując się na wyniki badań dotyczące uzyskanych wartości WP_{Zn} i WP_{Cd} oraz WB_{Zn} i WB_{Cd} dla odmiany kapusty Kamienna Głowa uprawianej zarówno w warunkach kontrolowanych, jak i polowych w sezonie wegetacyjnym 2012 można stwierdzić, że głównym miejscem magazynowania jonów tych metali są liście odmiany Kamienna Głowa. W związku z tym można przypuszczać, że mechanizm obrony kapusty wobec obecności w glebie jonów tych metali opiera się na pobraniu zanieczyszczeń przez korzenie a następnie ich transporcie do liści, gdzie w wakuolach lub poprzez wiązanie ich w ścianie komórkowej ulegają detoksyfikacji. Wyniki badań innych autorów dotyczących zawartości jonów metali ciężkich w poszczególnych częściach kapusty uprawianej na terenie Rumunii potwierdzają powyższą hipotezę dotycząco wyższego stężenia jonów cynku w liściach kapusty w stosunku do korzenia ($WP = 1,044$ oraz $WP = 1,259$). Natomiast w przypadku kadmu oszacowano, że wartości $WP_{Cd} < 1$ (korzeń – liście wewnętrzne) [120].

Podsumowując powyższe rozważania, kapustę odmiany Kamienna Głowa zaliczyć można do grona roślin określanych jako akumulatory jonów cynku i kadmu.

8. Próba określenia zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi gleby a zawartością jonów metali ciężkich w poszczególnych częściach kapusty

Zawartość wybranych dostępnych form metali ciężkich dla roślin zależy przede wszystkim od właściwości fizykochemicznych gleby. Mając na uwadze ten fakt, w ramach niniejszej rozprawy podjęto próbę określenia zależności pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi gleby a zawartością jonów metali ciężkich w poszczególnych częściach kapusty. W tym celu próbki gleb pochodzące z upraw wazonowych oraz polowych sezonów wegetacyjnych lat 2010 – 2012 zostały poddane analizie fizykochemicznej. Oznaczono w nich następujące parametry:

- ✓ odczyn (pH) w roztworze KCl o stężeniu 1 mol/dm³,
- ✓ odczyn (pH) w H₂O,
- ✓ kwasowość hydrolityczną (Kh) metodą Kappena,
- ✓ sumę kationów zasadowych (S) metodą Kappena,
- ✓ pojemność sorpcyjną (T) (wyznaczona z równania $T = Kh + S$),
- ✓ stopień nasycenia gleby przez związki o charakterze zasadowym (V) ($V = S/T * 100\%$),
- ✓ zawartość węgla organicznego (C. org.) metodą Turina,
- ✓ zawartość materii organicznej (M. org.) metodą Turina,
- ✓ zawartość azotu ogólnego – metodą Kjeldahla,
- ✓ przyswajalny P i K metodą Egnera-Riehma,
- ✓ przyswajalny Mg metodą Schachtschabela.

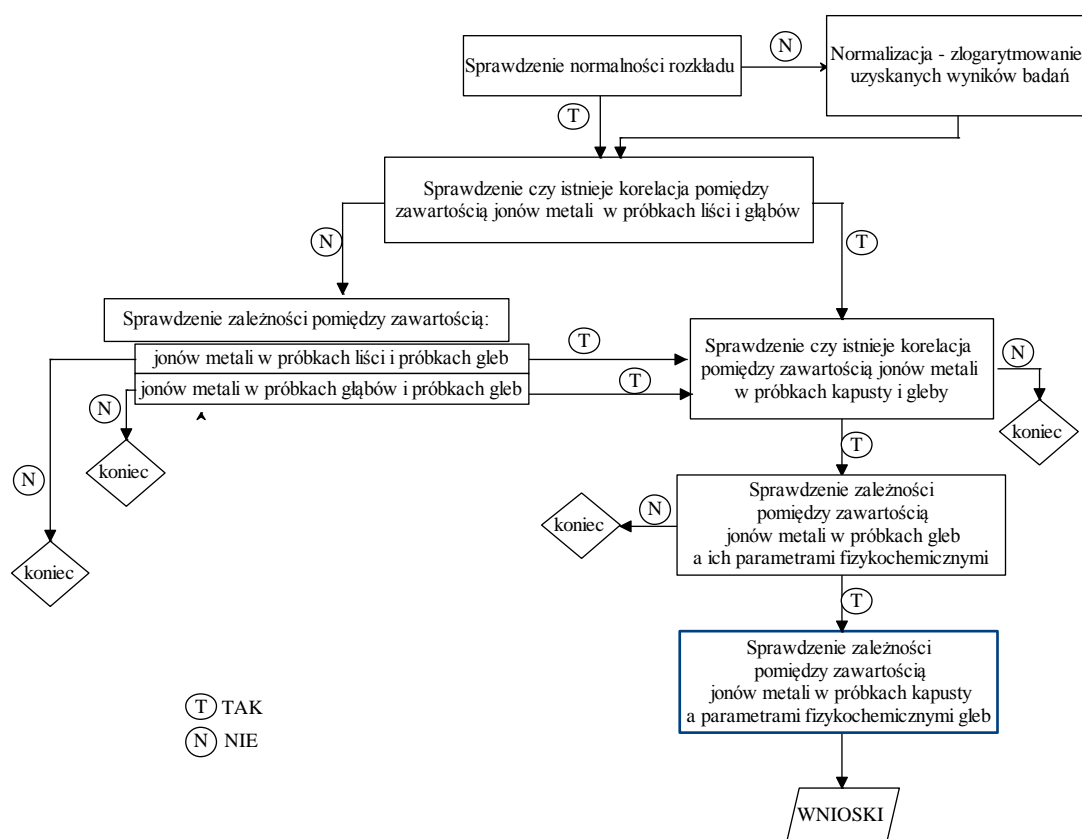
Oznaczenia wyżej wymienionych parametrów fizykochemicznych gleb zostały wykonane w Katedrze Chemii Rolnej oraz Środowiskowej Uniwersytetu Rolniczego im. Hugona Kołłątaja w zespole badawczym dr hab. Jacka Antonkiewicza.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano ogromny zbiór danych pomiarowych, których interpretacja była niezwykle trudna i skomplikowana. Głównym celem tej części badań było sprawdzenie czy istnieje korelacja pomiędzy parametrami fizykochemicznymi gleby a zawartością jonów metali w próbkach liści i głąbów kapusty białej. W celu uzyskania odpowiedzi na to pytanie wyznaczono szereg innych, ale również istotnych korelacji opisanych za pomocą optymalnego algorytmu przedstawionego na rysunku 28.

Pierwszym krokiem w wyznaczaniu poszczególnych korelacji przedstawionych na rysunku 28 było sprawdzenie czy uzyskane wyniki badań mają rozkład normalny, zwany także

rozkładem gaussowskim. Do oceny rozkładu zastosowano szereg rozdzielnicy, zwany histogramem. W pierwszej kolejności sprawdzano, czy istnieje rozkład gaussowski dla wyników badań. W przypadku braku rozkładu normalnego, w celu zawężenia skali otrzymane wartości zlogarytmowano i jeszcze raz sprawdzono czy dla tak przedstawionych wyników badań istnieje rozkład normalny. Następnie przystąpiono do sprawdzenia czy istnieją poszczególne korelacje zestawione na rysunku 28. W tym celu zastosowano jedno z podstawowych narzędzi statystycznych – współczynnik korelacji liniowej Pearsona, który służy do określenia siły związku prostoliniowego między dwiema cechami mierzalnymi oraz do określenia kierunku tej korelacji. Współczynnik ten przyjmuje wartości liczbowe z przedziału $[-1;1]$. Im wartość r jest bliższa zera tym związek jest słabszy, natomiast im bliżej 1 (lub -1), tym związek jest silniejszy. Dodatnia wartość liczbowego współczynnika korelacji informuje o dodatniej liniowej zależności pomiędzy zmiennymi (ze wzrostem wartości parametru x wzrasta wartość parametru y), natomiast wartość ujemna wskazuje, że zmienne są ujemnie skorelowane (ze wzrostem wartości jednego parametru maleje wartość drugiego).

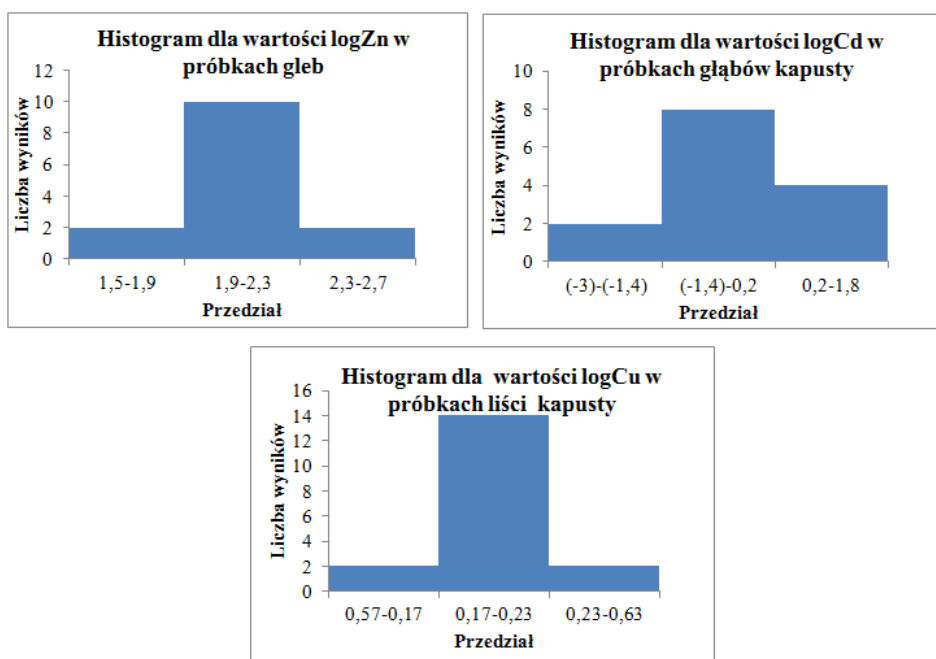
Optymalny algorytm postępowania przy badaniu korelacji pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach kapusty a parametrami fizykochemicznymi gleb zastosowano zarówno dla próbek gleb i kapust pochodzących z upraw wazonowych, jak i polowych



RYСУNEK 28. Optymalny algorytm postępowania przy badaniu korelacji pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach kapusty a parametrami fizykochemicznymi gleb

8.1 Uprawa wazonowa

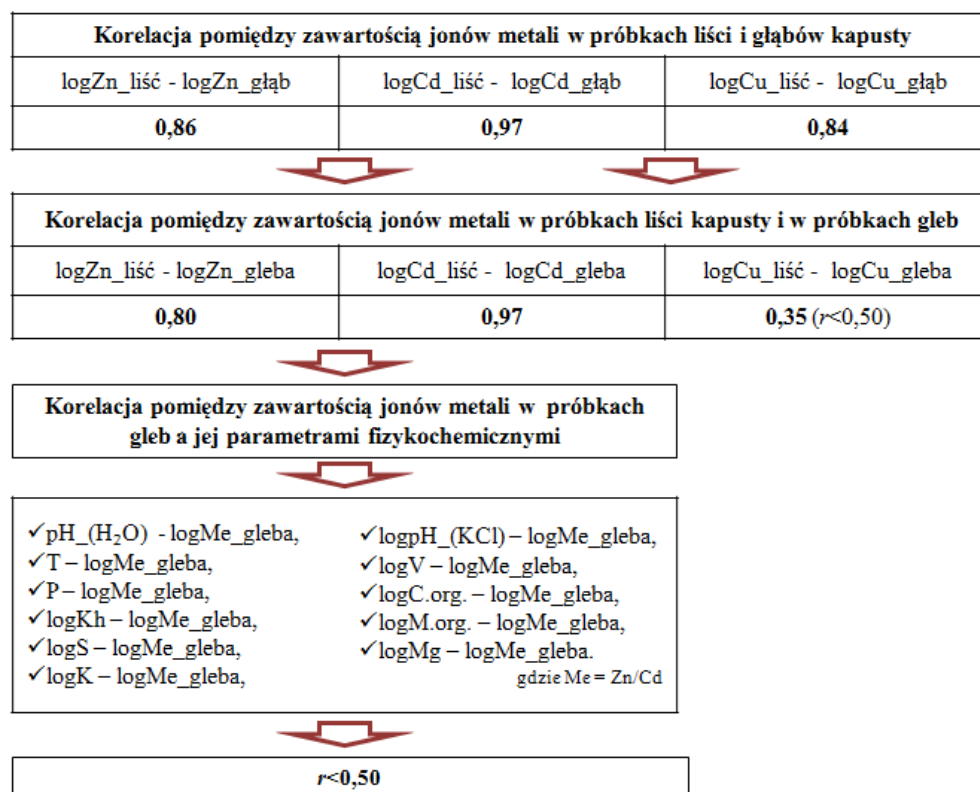
W przypadku doświadczenia wazonowego otrzymany zbiór wyników badań dotyczących zawartości jonów metali w próbkach gleb oraz liści i głabów kapusty odmiany Kamienna Głowa charakteryzował się bardzo rozbieżnymi wartościami (np. kontrola: 80 mg/kg s.m. gleby, Zn 200: 500 mg/kg s.m. gleby). W stosunku do uzyskanych wyników pomiaru stwierdzono brak rozkładu normalnego. Mogło to być spowodowane dodatkiem roztworów jonów metali do gleb. W celu poprawnego wnioskowania o korelacjach z zastosowaniem współczynników Pearsona wykorzystano wartości zlogarytmowane oznaczonych zawartości jonów metali w próbkach badawczych. W przypadku parametrów fizykochemicznych gleb, rozkład normalny stwierdzono dla wyników tj. pH (w H₂O), T oraz P oraz dla wartości zlogarytmowanych Kh, S oraz K. Dla pozostałych parametrów fizykochemicznych gleb tj. pH (w KCl), V, C.org., M.org. oraz Mg nie udało się uzyskać rozkładu normalnego. Przykładowe optymalne histogramy dla wyników badań z doświadczenia wazonowego przedstawiono na wykresie 29.



RYSUNEK 29. Przykładowy rozkład normalny dla wartości zlogarytmowanych odpowiednio jonów cynku w próbkach gleb, jonów kadmu w próbkach głabów oraz jonów miedzi w próbkach liści kapusty odmiany Kamienna Głowa. Histogram dla zbioru danych pochodzących z doświadczenia wazonowego sezonów wegetacyjnych lat 2010 – 2012

Uzyskanie rozkładu normalnego pozwoliło na podjęcie dalszych prób mających na celu wyznaczenie korelacji pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach kapusty a parametrami fizykochemicznymi gleb. Zgodnie z powyższym schematem postępowania

(rysunek 28), w następnej kolejności sprawdzono czy istnieje korelacja pomiędzy zawartością jonów badanych metali w próbkach liści i w próbkach głabów kapusty. Otrzymane wartości liczbowe współczynników korelacji liniowej Pearsona wyznaczone pomiędzy tymi parametrami przedstawiono na rysunku 30. Na podstawie wyznaczonych wartości liczbowych tych współczynników można stwierdzić, że istnieje silna dodatnia korelacja pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach liści i głabów kapusty. Następnie podjęto próbę wyznaczenia korelacji pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach kapusty i w próbkach gleb. Jednocześnie stwierdzono, że przy silnej dodatniej korelacji zależności $Me_{liść} - Me_{głab}$, wyznaczone korelacje $Me_{liść} - Me_{gleba}$ będą także dotyczyły zależności $Me_{głab} - Me_{gleba}$. W związku z tym, w tym postępowaniu statystycznym ograniczono się do sprawdzenia korelacji między zawartością jonów metali w próbkach liści kapusty a zawartością tych jonów w próbkach gleb. Uzyskane wartości współczynników korelacji liniowej zestawiono na rysunku 30. Analizując obliczone wartości współczynników Pearsona można stwierdzić, że tylko dla dwóch zależności tj. $\log Zn_{liść} - \log Zn_{gleba}$ oraz $\log Cd_{liść} - \log Cd_{gleba}$ wyznaczono istotne dodatnie korelacje. W przypadku zależności $\log Cu_{liść} - \log Cu_{gleba}$ nie stwierdzono istotnych korelacji na poziomie $r > 0,50$ [121]. Dla silnych korelacji pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach liści kapusty a zawartością jonów tych pierwiastków w próbkach gleb, podjęto próbę obliczenia korelacji pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach gleb a jej parametrami fizykochemicznymi (dla których uzyskano rozkład normalny). Uzyskane wartości współczynników korelacji liniowej Pearsona dla tych zależności zestawiono w formie tabeli w załączniku 3. Wartości współczynników korelacji kształtowały się na poziomie poniżej 0,50, co pozwala stwierdzić brak korelacji pomiędzy tymi zależnościami, co zostało przedstawione na rysunku 30. Należy również podkreślić, że brak korelacji pomiędzy tymi zależnościami uniemożliwił podjęcie działań mających na celu sprawdzenie czy istnieje korelacja pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach kapusty a parametrami fizykochemicznymi gleb.

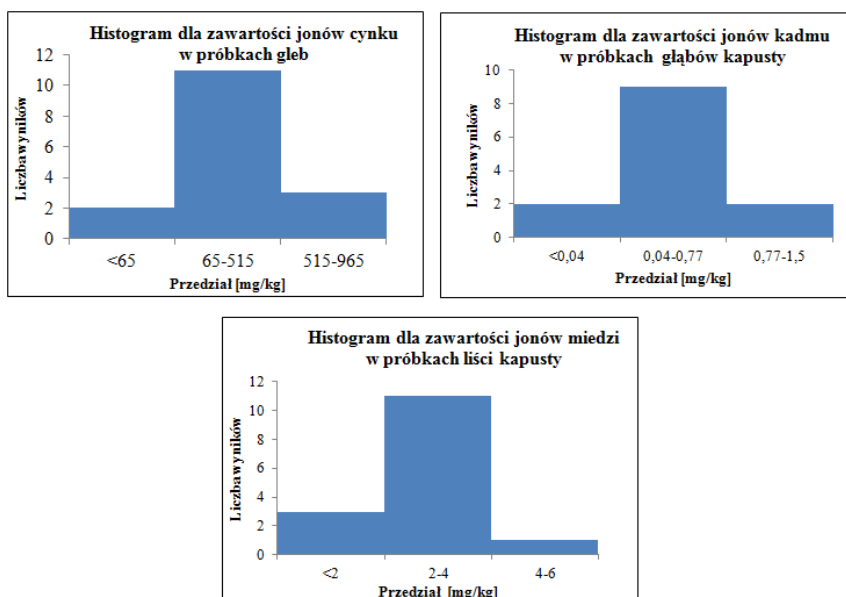


pH (KCl) – odczyn w roztworze KCl, pH (H₂O) – odczyn w wodzie, Kh – kwasowość hydrolityczna, S – suma kationów zasadowych, T – pojemność sorpcyjna, V – stopień nasycenia gleby przez związki o charakterze zasadowym, C.org. – węgiel organiczny, M.org. – materia organiczna, P – przyswajalny fosfor, K – przyswajalny potas, Mg – przyswajalny magnez

RYSUNEK 30. Wartości liczbowe współczynników liniowych Pearsona dla $r > 0,50$ i $p < 0,05$ [121]. Próbkę gleb i kapust odmiany Kamienna Głowa pochodziły z doświadczenia wazonowego sezonów wegetacyjnych lat 2010 – 2012

8.2 Uprawa polowa

W przypadku doświadczenia polowego rozkład normalny stwierdzono dla zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb oraz liści i głąbów kapusty odmiany Kamienna Głowa. W przypadku pozostałych parametrów fizykochemicznych gleb rozkład normalny stwierdzono zarówno dla wartości tj. S, T, P oraz Mg oraz dla wartości zlogarytmowanych tj. K. Dla pozostałych parametrów fizykochemicznych gleb tj. pH (w KCl), pH (w H₂O), V, C.org. M.org. nie udało się stwierdzić rozkładu normalnego. Przykładowe histogramy dla wyników badań z doświadczenia polowego przedstawiono na wykresie 31.

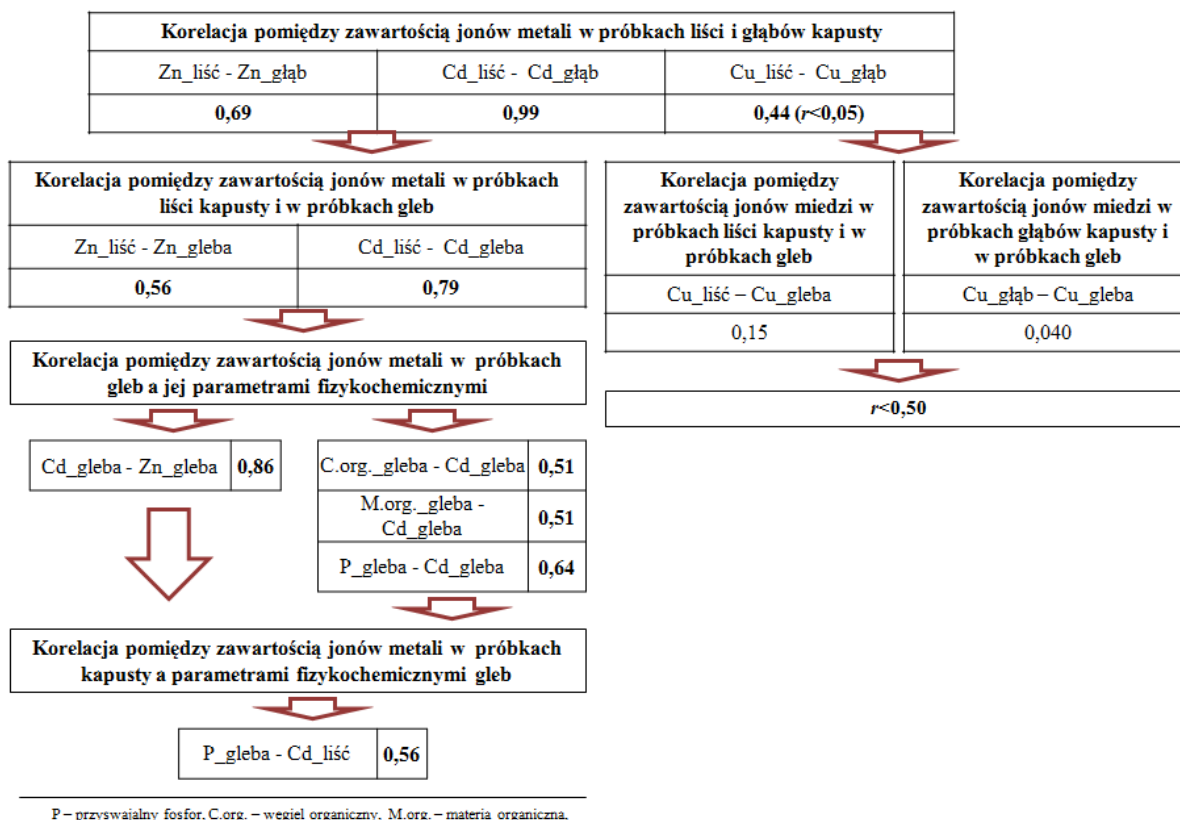


RYСУNEK 31. Przykładowy rozkład normalny dla jonów cynku w próbkach gleb, jonów kadmu w próbkach głąbów oraz jonów miedzi w próbkach liści kapusty odmiany Kamienna Głowa. Histogram dla zbioru danych pochodzących z doświadczenia polowego sezonów wegetacyjnych lat 2010 – 2012

Stwierdzenie rozkładu normalnego pozwoliło na podjęcie dalszych prób mających na celu wyznaczenie korelacji pomiędzy zawartością jonów metali w próbkach liści oraz głąbów kapusty. Otrzymane wartości liczbowe współczynników korelacji liniowej Pearsona dla tych zależności przedstawiono na rysunku 32. Na podstawie wyznaczonych wartości liczbowych współczynników korelacji liniowej można stwierdzić, że dla dwóch zależności tj. Zn_liść – Zn_głąb oraz Cd_liść – Cd_głąb wyznaczono istotne dodatnie korelacje. W przypadku zależności Cu_liść – Cu_głąb nie stwierdzono istotnych korelacji na poziomie powyżej $r > 0,50$ [121]. W związku z tym w dalszym postępowaniu statystycznym sprawdzono czy istnieje korelacja pomiędzy zawartością jonów cynku w próbkach liści kapusty i w próbkach gleb oraz jonów kadmu w próbkach liści kapusty i w próbkach gleb. Analizując obliczone wartości współczynników Pearsona (rysunek 32) można stwierdzić, że dla obydwu badanych zależności wyznaczone wartości liczbowe były powyżej 0,50 [121]. Należy podkreślić, że dla zależności Cd_liść – Cd_gleba wyznaczono większą wartość współczynnika korelacji ($r = 0,79$) niż dla zależności Zn_liść – Zn_gleba ($r = 0,56$). Następnie podjęto próbę sprawdzenia czy istnieje zależność pomiędzy zawartością jonów cynku/kadmu w próbkach gleb a ich parametrami fizykochemicznymi. Obliczone wartości współczynników korelacji liniowej Pearsona dla poszczególnych zależności przedstawiono w formie tabeli w załączniku 4. Porównując ze sobą poszczególne wartości współczynników Pearsona (załącznik 4) stwierdzono, że zawartość jonów cynku w próbkach gleb zależy w sposób istotny od

zawartości jonów kadmu w próbkach gleb, co zostało przedstawione na rysunku 32. Natomiast zawartość kadmu w próbkach gleb zależy w sposób istotny od zawartości fosforu (P) węgla organicznego (C.org) oraz materii organicznej (M.org) w próbkach badanych gleb.

Dla wyżej wymienionych istotnych zależności podjęto próbę sprawdzenia czy istnieje korelacja pomiędzy zawartością jonów cynku/kadmu w próbkach kapusty a parametrami fizykochemicznymi gleb. Na podstawie wyznaczonych współczynników korelacji można stwierdzić, że zawartość fosforu w próbkach gleb wpływa pośrednio na zawartość jonów kadmu w próbkach liści kapusty. Im większa zawartość fosforu w próbkach gleb tym większa zawartość jonów kadmu w próbkach gleb, co z kolei prowadzi do większej zawartości jonów tego pierwiastka w próbkach liści kapusty. Dla pozostałych zależności nie udało się jednoznacznie określić ich wpływu na zawartość jonów metali w próbkach kapusty (załącznik 4).



RYSUNEK 32. Wartości liczbowe współczynników liniowych Pearsona dla $r > 0,50$ i $p < 0,05$ [121]. Próbkę gleb i kapust odmiany Kamienna Głowa pochodziły z doświadczenia polowego sezonów wegetacyjnych lat 2010 – 2012

8.3 Wnioski

Na podstawie wyznaczonych współczynników korelacji liniowej Pearsona dla próbek pochodzących z upraw wazonowych i polowych można stwierdzić, że:

- istnieje dodatnia korelacja pomiędzy zawartością jonów cynku i kadmu w próbkach liści i głąbów. W przypadku zależności Cu_liść – Cu_głąb dla próbek pochodzących z upraw wazonowych obliczono korelację równą 0,84, natomiast dla próbek pochodzących z upraw polowych obliczono współczynnik korelacji mniejszy od 0,50. W związku z tym nie można jednoznacznie wnioskować o istnieniu korelacji między zawartością jonów tego metalu w próbkach liści i głąbów kapusty. Być może jest to spowodowane innym mechanizmem pobierania i akumulowania jonów miedzi przez kapustę.
- istnieje dodatnia korelacja między zawartością jonów cynku i kadmu w próbkach kapusty (liść oraz głąb) a zawartością jonów tych metali w próbkach gleb na których prowadzona była uprawa kapust.
- zawartość jonów cynku w próbkach gleb pochodzących z upraw polowych zależy w sposób istotny od zawartości jonów kadmu. Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników korelacji liniowej Pearsona można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości jonów kadmu w próbkach, wzrasta również zawartość jonów cynku. Prawdopodobne jest to spowodowane graniczeniem gleb z źródłem emisji tych metali.
- zawartość jonów kadmu w próbkach gleb pochodzących z upraw polowych jest dodatnio skorelowana z zawartością węgla i materii organicznej. Jednak zależności te nie są zgodne z wynikami badań innych autorów, którzy badali wpływ tych parametrów fizykochemicznych na biodostępność jonów kadmu. Na podstawie ich wyników badań można stwierdzić, że im większa zawartość węgla i materii organicznej tym mniejsza ilość biodostępnych form tego pierwiastka [122]
- zawartość jonów kadmu w próbkach gleb pochodzących z upraw polowych zależy w sposób istotny od zawartości fosforu. Ponadto stwierdzono, że zawartość fosforu jest dodatnio skorelowana z zawartością jonów kadmu w próbkach liści kapusty. Najprawdopodobniej wysoka zawartość fosforu i jonów kadmu w próbkach gleb jest spowodowana stosowaniem nawozów fosforowych do nawożenia pól uprawnych, które są źródłem oczywiście fosforu, ale i także jonów kadmu [123]. Natomiast im większa zawartość fosforu, tym większa zawartość jonów kadmu w próbkach gleb, co z kolei prowadzi do większej zawartości jonów tego metalu w próbkach liści kapusty.

9. Podsumowanie

Wyniki badań prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej mogą być podstawą do wyciągnięcia następujących wniosków:

- W efekcie badań analitycznych ukierunkowanych na oznaczenie zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb pochodzących z miejscowości o różnym poziomie zanieczyszczenia gleby oraz w próbkach różnych odmian kapusty białej (głaby i liście) uzyskano zbiór informacji na temat poziomów zawartości wybranych pierwiastków w materiale badawczym. Zbiór danych dotyczący zawartości jonów metali ciężkich w próbkach gleb został wykorzystany przede wszystkim do nadrzędnego celu niniejszej rozprawy, czyli sprawdzenia możliwości fitoremediacyjnych kapusty białej, ale także stał się źródłem informacji do oceny stopnia skażenia gleb różnych rejonów Polski. Porównując dopuszczalne stężenia pierwiastków śladowych dla gleb uprawnych (gleby średniociężkie: 200 mg Zn, 1,0 mg Cd, kg⁻¹ s.m.), określone w Rozporządzeniu Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi, do zawartości tych metali w badanych próbkach gleb stwierdzono, że w próbkach gleb pochodzących z dzielnicy Sosnowca – Milowice i Siemiona oraz z miasta Czeladź oznaczono znacznie większe ilości Zn i Cd.
- Kapusta odmiany Kamienna Głowa została wybrana jako najbardziej optymalna do procesu fitoekstrakcji gleby z jonów metali kadmu oraz cynku ponieważ:
 - ✓ Dla tej odmiany uprawianej w warunkach kontrolowanych w sezonach wegetacyjnych lat 2010 i 2011 wyznaczono największe wartości $WB_{Cd_liść/gleba}$ (sezon wegetacyjny 2010: $WB^{(10)9}_{Cd_liść/głęb} = 0,61$, $WB^{(40)10}_{Cd_liść/gleba} = 0,34$, sezon wegetacyjny 2011: $WB^{10}_{Cd_liść/gleba} = 0,66$, $WB^{40}_{Cd_liść/gleba} = 0,50$). Ponadto dla tej odmiany w warunkach polowych w sezonie wegetacyjnym 2010 uzyskano największe wartości WB_{Cd} dla liści, jak i głabów ($WB_{Cd_liść/gleba} = 0,79$ oraz $WB_{Cd_liść/gleba} = 0,64$). Jednocześnie stwierdzono, że odmiana Kamienna Głowa posiada zdolność do gromadzenia średnich ilości jonów kadmu ($WB 0,5 - 1$) oraz małych ilości jonów tego pierwiastka (WB do 0,5). Dodatkowo stwierdzono, że przy stosunkowo niskich zawartościach jonów cynku w glebie oraz niskim pH gleby ($pH (H_2O) = 4,96$, $pH (KCl) = 4,01$) (jaki oznaczono w próbkach gleb pobranych z

⁹ Uprawa na glebie z dodatkiem 10 mg/kg s.m. gleby

¹⁰ Uprawa na glebie z dodatkiem 40 mg/kg s.m. gleby

terenu gminy Sosnowca - Ożarowice) jest ona w stanie pobrać z gleby bardzo duże ilości jonów tego pierwiastka ($WB_{Zn_liść/gleba} = 3,4$, $WB_{Zn_głęb/gleba} = 1,8$).

✓ Na podstawie wyników badań wykonanych przez zespół naukowy dr hab. inż. Renaty Bączek-Kwinty w ramach projektu AGROBIOKAP dla sadzonek kapusty głowiastej odmiany Kamienna Głowa stwierdzono, że pomimo spadku biomasy liści kapusty (rysunek 17) akumulacja jonów kadmu w jednostce suchej masy była bardzo wysoka i wzrastała ze wzrostem dawki metalu. W próbkach liści kapusty uprawianej na glebie z dodatkiem 10 mg/kg s.m. i 40 mg/kg s.m. gleby oznaczono odpowiednio 391 i 532 razy więcej tego metalu w porównaniu do próbek kontrolnych (załącznik 2).

- Na podstawie wyznaczonych wartości WB_{Zn} , WB_{Cd} oraz WB_{Cu} dla kapusty odmiany Kamienna Głowa uprawianej w warunkach polowych stwierdzono, że wydajność procesu oczyszczania gleby z jonów tych metali zależy od poziomów zawartości tych metali w próbkach gleb (rysunek 29). W przypadku tego doświadczenia przy określonych warunkach fizykochemicznych gleb (załącznik 1) oraz przy zastosowaniu kapusty odmiany Kamienna Głowa stwierdzono, że kapusta najintensywniej pobierała jony tych metali z gleb przy poziomie zawartości Zn od 54 do 70 mg/kg s.m. gleby, Cd od 0,1 do 0,4 mg/kg s.m. gleby oraz Cu od 9,71 do 18,40 mg/kg s.m. gleby. Przy wyższych zawartościach jonów tych pierwiastków w glebach stwierdzono niższe wartości WB jonów tych metali.
- Cynk i kadm wykazują hamujące wzajemne działanie na proces fitoekstrakcji. Cynk w porównaniu do kadmu w większym stopniu obniża stopień bioakumulacji jonów kadmu z gleby do liści kapusty odmiany Kamienna Głowa.
- Uzyskane wartości WW jonów cynku z gleby za pomocą kapusty odmiany Kamienna Głowa uprawianej w warunkach kontrolowanych na glebie, do której dodano 200 mg Zn/kg s.m. gleby oraz w warunkach polowych na glebie zawierającej Zn na poziomie od 319 do 743 mg/kg s.m. gleby (dzielnice Sosnowca) są porównywalne do wartości WW jonów tego metalu wyznaczonego dla rośliny zaliczanej do grona hiperakumulatorów - rzeżusznika (*Cardaminopsis halleri*).
- Na podstawie wyznaczonych wartości WW jonów kadmu z gleby za pomocą kapusty uprawianej w warunkach kontrolowanych oraz polowych (głównie na terenie dzielnic Sosnowca) stwierdzono, że kapusta wykazuje wyższą zdolność fitoremediacyjną jonów

kadmu od niedawno zgłoszonego jako hiperakumulatora tego pierwiastka - buraka liściowego (*Beta vulgaris* L. var. *cicla*).

- Związek chelatujący EDDS skuteczniej wspomaga proces pobierania jonów cynku, kadmu oraz miedzi przez kapustę w porównaniu z CA.
- Na podstawie wyników badań stwierdzono, że kapusta w jednym sezonie wegetacyjnym przy zastosowaniu związków chelatujących EDDS i CA jest w stanie pobrać mniej niż 1 % początkowej całkowitej zawartości jonów badanych metali z gleby. Pozwala to stwierdzić, że proces fitoekstrakcji jonów cynku, kadmu oraz miedzi, nawet w warunkach wspomaganie związkami kompleksującymi jest mało skuteczny.
- Na podstawie wyników badań dotyczących próby określenia odpowiedzi fizjologicznej kapusty odmiany Kamienna Głowa wobec obecnych w glebie jonów cynku i kadmu stwierdzono, że kapusta ta w celu przetrwania w trudnych warunkach środowiska jej bytowania wykształciła mechanizm przystosowawczy określany jako „mechanizm akumulacji” zanieczyszczeń.
- Na podstawie wartości WP_{Zn} wyznaczonych dla kapusty odmiany Kamienna Głowa uprawianej zarówno w warunkach kontrolowanych, jaki i polowych można stwierdzić, że metal ten kumuluje się w większych ilościach w liściach tej kapusty. W przypadku pozostałych badanych odmian kapusty tj. Ditmarskiej Najwcześniejszej oraz Amager Polna, nie można jednoznacznie stwierdzić głównego miejsca kumulacji tego pierwiastka w roślinie.
- Stwierdzono, że spośród badanych odmian kapusty głowiastej, odmiana Ditmarska Najwcześniejsza wykazuje największą zdolność do pobierania i akumulowania jonów miedzi zarówno w liściach, jak i głębie, o czym świadczą stosunkowo wysokie wartości $WB_{Cu_liść/gleba}$ oraz $WB_{Cu_głęb/gleba}$ w stosunku do wyznaczonych wartości $WB_{Cu_liść/gleba}$ oraz $WB_{Cu_głęb/gleba}$ dla pozostałych odmian kapusty (rysunek 17 i 22).
- Stwierdzono, że spośród oznaczanych parametrów fizykochemicznych gleby, zawartość fosforu w próbkach badanych gleb jest dodatnio skorelowana z zawartością jonów kadmu w próbkach liści kapusty białej odmiany Kamienna Głowa.
- Wyznaczone poziomy zawartości jonów ołowiu oraz rtęci w próbkach liści oraz głębow poszczególnych odmian kapusty białej, były poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody analitycznej. Można jedynie przypuszczać, że badane odmiany kapusty

głowiastej posiadają zdolności do pobierania z gleby bardzo małych ilości jonów tych pierwiastków.

- Powyższe wyniki badań powinny zostać wzbogacone o dane z analizy specjacyjnej. Mogłoby to stać się podstawą do wnioskowania o formach badanych jonów metali w poszczególnych organellach badanego materiału roślinnego. Znajomość występowania odpowiednich form danego pierwiastka dostarczyłaby informacji na temat procesów ich pobierania, transportu i unieszkodliwiania.

Podsumowując, można stwierdzić, że w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej wskazano najbardziej optymalną odmianę kapusty białej, która może być wykorzystana do procesu fitoekstrakcyjnego gleby z jonów cynku oraz kadmu. Kapusta ta zdolna jest do obniżenia zawartości jonów tych metali w glebie. Należy jednak podkreślić, że biorąc pod uwagę skuteczność oczyszczania gleby z jonów metali ciężkich przez kapustę (poniżej 1 %) nie można jej zalecić jako skutecznego fitoremediatora tych zanieczyszczeń. Nie oznaczona to jednak, że kapusta nie posiada potencjału do tego, aby wykorzystać ją w innym, niż znanym dotychczas konsumpcyjnym celu. Zalecenie jej jedynie do procesu fitoekstrakcyjnego, byłoby mało wydajne i nieekonomiczne, ponieważ duża zawartość wody – ok. 80 % powodowałaby, że uzyskiwałoby się znaczącą biomasę, którą trzeba utylizować. Natomiast wskazanie kapusty jako rośliny łączącej ze sobą dwa procesy, jakimi są fitoekstrakcja i biofumugacja, czynią z niej ciekawy materiał badawczy. Pomimo małej skuteczności oczyszczania gleby z jonów cynku, kadmu oraz miedzi posiada ona dobrze rozwinięty system korzeniowy sięgający głęboko w głąb profilu glebowego (50 cm), dzięki któremu kapusta może pobrać różne jony metali i zakumulować je w częściach nadziemnych. Ponadto jej zbiór jest łatwy do przeprowadzenia, można go wykonać przy użyciu tradycyjnych metod i narzędzi rolniczych. W czasie zbioru liście kapusty nie kruszą się, dzięki czemu unika się wtórnego zanieczyszczenia gleby poprzez kruszące się liście. Dodatkowo na podstawie informacji literaturowych można stwierdzić, że w przypadku kapusty kumulacja jonów metali ciężkich powoduje zwiększenie syntezy związków bioaktywnych. Stwierdzono także, że związki te syntetyzowane są głównie w sokach, natomiast szkodliwe substancje kumulują się w wyciekach kapusty. W wysokim stężeniu związki bioaktywne działają biobójczo w stosunku do szkodników roślinnych. Te właściwości pozwalają wykorzystać sok kapusty jako surowiec do produkcji naturalnego środka ochrony roślin w procesie biofumugacyjnym [85]. Została również opracowana metoda utylizacji wycieków kapusty powstałych po procesie fitoremediacyjnym i biofumugacyjnym.

W związku z tym kapustę w połączeniu z zagospodarowaniem materiału roślinnego po zakończeniu procesu oczyszczania gleby, opracowywanego w ramach projektu AGROBIOKAP można uznać za gatunek mogący znaleźć zastosowanie w fitoremediacji gleb.

Streszczenie

W ostatnich dekadach miały miejsce istotne zmiany w gospodarce i to zarówno w skali globalnej jak i regionalnej oraz lokalnej. W sposób istotny wzrosło zapotrzebowanie na energię, transport ludzi i towarów. Tym zmianom w coraz większym stopniu towarzyszy wzrost dbałości o stan środowiska. Jednak stan środowiska glebowego jest nadal narażony na emisję szerokiego spektrum substancji organicznych i metali. Metale ciężkie stanowią ważną i specyficzną grupę zanieczyszczeń szczególnie środowiska wodnego i glebowego. Ich specyfika wynika z ich chemicznego charakteru, a mianowicie są to pierwiastki, które nie podlegają biodegradacji. Metale występują we wszystkich glebach, nawet tych uznanych za nieskażone, zaś w zależności od stężeń w jakich występują mogą oddziaływać szkodliwie na glebę, a w konsekwencji także na roślinność, zwierzęta, wodę i życie ludzkie. Od początku lat osiemdziesiątych w całej Europie zwrócono uwagę na poważny problem zanieczyszczenia gleby. Podjęto kompleksowe działania mające na celu remediację terenów zanieczyszczonych. W ostatnich latach coraz większe zainteresowanie wzbudzają nowoczesne technologie rekultywacyjne, głównie oparte na aktywności organizmów żywych. Do takich technologii zalicza się fitoremediację.

Zdolności rośliny z rodziny *Brassicaceae* do akumulacji jonów metali ciężkich z gleby zostały już dawno poznane. Rośliny te wykazują dużą tolerancję na obecne w glebie metale ciężkie. Swoją odporność zawdzięczają specjalnym, biochemicznym mechanizmom obronnym, których działanie polega na syntetyzowaniu związków neutralizujących negatywny wpływ jonów metali ciężkich na homeostazę komórki. W związku z tym przedmiotem badań niniejszej rozprawy był najpopularniejszy przedstawiciel roślin kapustowatych – kapusta biała odmian Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza oraz Amager Polna. W celu określenia właściwości fitoekstrakcyjnych różnych odmian kapusty białej prowadzone były uprawy dwóch typów: kontrolowana uprawa w komorze zwanej fitotronem oraz uprawa na gruntach zlokalizowanych w miejscowościach o różnym poziomie antropopresji. W trakcie przeprowadzonych badań oznaczono poziomy zawartości Zn, Cd, Cu, Pb oraz Hg w próbkach gleb i kapust (liście i głąby). Na podstawie wyznaczony

wartości współczynników bioakumulacji (WB) oraz przenoszenia (WP) jonów badanych metali wybrano najbardziej optymalną odmianę kapusty do zabiegów fitoremediacyjnych – Kamienna Głowa. Podjęto również próbę praktycznego wykorzystania wybranej odmiany kapusty do oczyszczania gleby z metali ciężkich. W tym celu wyznaczono wartość współczynnika wynosu jonów metali (WW) oraz oceniono skuteczność oczyszczania jednego hektara gleby przy wykorzystaniu tej odmiany. Podjęto również próbę zwiększenia biodostępności jonów metali poprzez dodatek do gleby substancji chelatujących takich jak EDDS (kwas etylenodiaminoditetrooctowy) oraz CA (kwas cytrynowy).

Abstract

In recent decades, significant changes have taken place in global, regional and local economy. The need for energy and transport for both people and goods has also significantly increased. These changes have increasingly been accompanied by increased concern for the state of the environment. However, the quality of the soil environment is still exposed to a wide range of emissions of organic substances and metals. Heavy metals are an important group of substances polluting waters and soils. The hazard they pose is due to their chemical nature – they are nonbiodegradable. Metals are present in all soils, even those regarded as uncontaminated, but depending on the concentrations in which they occur, they may be harmful to the soil, and as a consequence, to vegetation, animals, water and human health. Since the 1980s attention has been drawn throughout Europe to the serious problem of soil pollution. Comprehensive action has been taken to remediate contaminated land. In recent years, increasing attention is drawn by modern reclamation technologies, mainly based on the activity of living organisms. Such technologies include phytoremediation.

The ability of plants in the family *Brassicaceae* to the accumulation of heavy metal ions from soils have long been known. These plants have a high tolerance to the present heavy metals in the soil. His resistance is due to a special biochemical defense mechanisms, whose function is to synthesize compounds of neutralizing the negative impact of heavy metal ions on cell homeostasis. Therefore, the subject of study of this work was the most popular representative of the *Brassicaceae* plants - cabbage cultivars Kamienna Głowa, Ditmarska Najwcześniejsza and Amager Polna. In order to determine the properties of phytoextractional different varieties of white cabbage crops were conducted two types: controlled cultivation in the greenhouse of a phytotron and cultivation of land located in towns with different levels of human impact. During the research was determined the levels of Zn, Cd, Cu, Pb and Hg in

soil samples and cabbage (leaves and stems). On the basis of the determined value of bioaccumulation factors (WB) and the translocation (WP) studied metal ions selected the most optimal variety of cabbage for phytoremediation processes – Kamienna Głowa. An attempt was made practical use of selected cultivars of cabbage for the treatment of soil with heavy metals. For the purpose, determined the value of the coefficient of metal ions output (WW) and the efficacy of treatment of one hectare of land using this cultivar. An attempt was made to increase the bioavailability of metal ions in the soil by the addition of chelating agents such as EDDS (ethylenediamine-N,N' - disuccinic acid) and CA (citric acid).

Literatura

- [1] A. Karczewska, Ochrona Gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych, Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego, Wrocław, 2008.
- [2] P. Burzyński, A. Komorowska, Ośrodek Edukacji Ekologicznej w lesie Łagiewnickim, <http://www.eko.edu.lodz.pl/gleba.htm>, (data dostępu: 21 03 2014).
- [3] A. Olszanowski, M. Sozański, A. Urbaniak, A. Voelkel, Remediacja i bioremediacja zanieczyszczonych wód i gruntów oraz wykorzystanie modelowania i technik informatycznych w inżynierii środowiska, Politechnika Poznańska, 2001.
- [4] J. Weber, A. Karczewska, Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment, *Geoderma*, **122**, 2004, 105-107.
- [5] J. Yan-de, H. Zhen-li, Y. Xiao-e, Role of soil rhizobacteria in phytoremediation of heavy metal contaminated soils, *J. Zhejiang Univ. Sci.*, **8**, 2007, 192-207.
- [6] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, Warszawa: PWN, 1993.
- [7] A. Karczewska, C. Kabała, Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na dolnym Śląsku - potrzeby i metody rekultywacji, *Zesz. Nauk. UP Wroc. Rol.*, **576**, 2010, 59-80.
- [8] M. Niedbała, B. Smolińska, K. Król, Zanieczyszczenia gleb miejskich miasta Łodzi wybranymi pierwiastkami śladowymi, *Zesz. Nauk. PŁ Chem. Spoż. Biotechnol.*, **74**, 2010, 29-37.
- [9] D. Bochenek, Ochrona Środowiska, GUS, Warszawa, 2013.
- [10] http://www.epa.gov/oswer/international/factsheets/200906_eu_soils_contamination.htm, (data dostępu 16.02.2105)
- [11] S. Gruca-Królikowska, W. Waclawek, Metale w środowisku. Cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny, *Chem. Dydak. Ekol. Metrol.*, **11**, 2006, 41-56.
- [12] A. Kabata-Pendias, M. Piotrowska, T. Motowicka-Terelak, B. Maliszewska-Kordybach, K. Filipiak, A. Krakowiak, C. Pietruch, Podstawy chemicznego zanieczyszczenia gleb. Metale ciężkie, siarka i WWA, Warszawa, Biblioteka Monitoringu Środowiska, 1995.
- [13] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 wrzesień 2002 w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, poz. 1359).
- [14] J. Rosada, Ekologiczne aspekty wykorzystania obszarów objętych oddziaływaniem emisji hut miedzi do upraw rolniczych, *Prog. Plant Prot./Post. Ochr. Roślin*, **47**, 2007, 119-127.
- [15] R. Rutkowska, W. Szulc i J. Łabętowicz, Skład granulometryczny gleby jako czynnik determinujący stężenie jonów w roztworze glebowym, *J. Elementol.* **11**, 2006, 89-98.
- [16] A. Kabata-Pendias, Trace elements in soils and plants, Fourth edition red., CRC Press Taylor & Francis Group, Stany Zjednoczone: 2011.
- [17] R. Buczkowski, I. Kondzielski, T. Szymański, Metody fitoremediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń, 2002.
- [18] G. Dermont, M. Bergeron, G. Mercier, Metal-contaminated soils: remediation practices and treatment technologies, *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.*, **12**, 2008, 188-209.
- [19] C. Mulligan, R. Yong, B. Gibbs, Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation, *Eng. Geol.*, **60**, 2001, 193-207.

- [20] V. Alexiades, G. Jacob, N. Dunbar, Constraints on mass balance of soil moisture during in situ vitrification, *Environ. Geol.*, **23**, 1994, 83-88.
- [21] S. Yang, S. Liang, L. Yi, B. Xu, J. Cao, Y. Guo, Y. Zhou, Heavy metals accumulation and phytostabilization potential of dominant plant species grown on manganese mine tailings, *Front. Environ. Sci. Eng.*, **8**, 2014, 394 – 404.
- [22] B. Zadroga, K. Olańczuk - Nayman, Ochrona i rekultywacja podłoża gruntowego. Aspekty geochemiczno-budowlane, Gdańsk, Politechnika Gdańska, 2001.
- [23] D. Mishra, D.J. Kim, J.G. Ahn, Y.H. Rhee, Bioremediation: a microbial process of metal recovery. A review, *Met. Mater. Int.*, **11**, 2005, 249 – 256.
- [24] A. Moutsatsou, M. Gregou, D. Matsas, V. Protonotarios, Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining – metallurgical activities, *Chemosphere*, **63**, 2006, 1632-1640.
- [25] J. Paz-Ferreiro, H. Lu, S. Fu, A. Méndez, G. Gascó, Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review, *Solid Earth.*, **5**, 2014, 65–75.
- [26] P. Bulak, A. Walkiewicz, M. Brzezińska, Plant growth regulators - assisted phytoextraction, *Biol. Plantarium*, **58**, 2014, 1-8.
- [27] A. Piotrowska – Niczyporuk, A. Bajguz, Fitoremediacja - alternatywa na czyste środowiskow, Różnorodność biologiczna - od komórki do ekosystemu. Rośliny i grzyby w zmieniających się warunkach środowiska, Białystok, *Eko Press*, 2013.
- [28] A. Grobelak, M. Kacprzak, K. Fijałkowski, Fitoremediacja - niedoceniony potencjał roślin w oczyszczaniu środowiska, *J. Ecol. Health*, **14**, 2010, 276-280.
- [29] T. Vamerali, M. Bandiera, G. Mosca, Field crops for phytoremediation of metal - contaminated land. A review, *Environ. Chem. Lett.*, **8**, 2010, 1-17.
- [30] J. Antonkiewicz, Fitoremediacja - skuteczny zabieg szostekniczny, Fitoremediacja gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi, Gdańsk, Politechnika Gdańska, 2013.
- [31] A. Hazrat, K. Ezzat i A. S. Muhammad, Phytoremediation of heavy metals — concepts and applications, *Chemosphere*, **91**, 2013, 869-881.
- [32] <http://www.sciencedirect.com/> (data dostępu 26 03 2014).
- [33] **M. Szczygłowska**, G. Bodnar, P. Konieczka, J. Namieśnik, The use of vegetables in the biomonitoring of cadmium and lead pollution in the environment, *Chem. Rev. Anal. Chem.*, **44**, 2014, 2-15.
- [34] **M. Szczygłowska**, G. Bodnar, P. Konieczka, J. Namieśnik, Warzywa jako narzędzie wykorzystywane w biomonitoringu metali ciężkich, *Analityka, Nauka i Praktyka*, **2**, 2014, 50 - 54.
- [35] <http://portalwiedzy.onet.pl/103834,,,ksylem,haslo.html>, (data dostępu 26. 03 2014)
- [36] L. Marchiol, P. Sacco, S. Assolari, G. Zerbi, Reclamation of polluted soil: phytoremediation potential of crop - related Brassica species, *Water Air Soil Poll.*, **158**, 2004, 345–356.
- [37] D. Salt, R. Smith, I. Raskin, Phytoremediation, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, **49**, 1998, 643-668.
- [38] S. Malepszy, Biotechnologia roślin, Warszawa, PWN, 2001.
- [39] C. Garbisu, I. Alkorta, Phytoextraction: a cost-ective plant-based technology for the removal of metals from the environment, *Bioresour. Technol.*, **77**, 2001, 229-236.
- [40] L. Raskin, R. D. Smith, D. E. Salt, Phytoremediation of metals: using plants to remove pollutants from the environment, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **8**, 1997, 221-226.

- [41] D. Lestan, C. Luo, X. Li, The use of chelating agents in the remediation of metal - contaminated soils: A review, *Environ. Pollu.*, **153**, 2008, 3-13.
- [42] V. Sheoran, A. Sheoran, P. Poonia, Phytomining of gold: A review, *J. Geochem. Explor.*, **128**, 2013, 42-50.
- [43] K. Dubalska, M. Bodnar, P. Konieczka, J. Namieśnik, Zdolność roślin do bioakumulacji, *Analityka, Nauka i Praktyka*, **4**, 2012, 51-54.
- [44] A. Gałuszka, Wykorzystanie mikroorganizmów i roślin do pozyskiwania metali, *Przełąd Geologiczny*, **53**, 2005, 858-862.
- [45] C. Anderson, R. Brooks, A. Chiarucci, C. LaCoste, M. Leblanc, B. Robinson, R. Simcock, R. Stewart, Phytomining for nickel, thallium and gold, *J. Geochem. Explor.*, **67**, 1999, 407-415.
- [46] P. Padmavathiamma, L. Li, Phytoremediation technology: hyperaccumulation metals in plants, *Water Air Soil Pollut.*, **184**, 2007, 105-126.
- [47] A. Zemleduch, B. Tomaszewska, Mechanizmy, procesy i oddziaływania w fitoremediacji, *Kosmos*, **56**, 2007, 775 - 780.
- [48] S. Park, K. S. Kim, J.T. Kim, D. Kang, K. Sung, Effects of humic acid on phytodegradation of petroleum hydrocarbons in soil simultaneously contaminated with heavy metals, *J. Environ. Sci.*, **23**, 2011, 2034-2041.
- [49] R. Marecik, P. Królicza, P. Cyplik, Fitoremediacja – alternatywa dla tradycyjnych metod oczyszczania środowiska, *Biotechnologia*, **74**, 2006, 88-97.
- [50] L. A. Newman, C. M. Reynolds, Phytodegradation of organic compounds, *Environ. Biotechnol.*, **15**, 2004, 225-230.
- [51] M. Subramanian, D. J. Oliver, J. V. Shanks, TNT phytotransformation pathway characteristics in Arabidopsis: role of aromatic hydroxylamines. *Biotechnol. Prog.*, **22**, 2006, 208-216.
- [52] M. Siwek, Biologiczne sposoby oczyszczania środowiska - fitoremediacja, *Wiad. Biot.*, **52**, 2008, 23-28.
- [53] E. Pilon-Smits, Phytoremediation, *Annu. Rev. Plant Biol.*, **56**, 2005, 15-39.
- [54] A. Mehdawi, E. Pilon-Smits, Ecological aspects of plant selenium hyperaccumulation, *Plant Biol.*, **14**, 2012, 1 – 10.
- [55] J. Wang, X. Feng, C. W. Anderson, Y. Xing, L. Shanga, Remediation of mercury contaminated sites – A review, *J. Hazard. Mater.*, **221**, 2012, 1-18.
- [56] B. Robinson, A. Chiarucci, R. Brooks, D. Petit, J. Kirkman, P. Gregg, V. Dominicis, The nickle hyperaccumulator plant *Alyssum bertolonii* as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel, *J. Geochem. Explor.*, **59**, 1997 75-86.
- [57] G. Visiol, N. Marmiroli, The proteomics of heavy metal hyperaccumulation by plants, *J. Proteom.*, **79**, 2013, 133-145.
- [58] N. Rascio, F. Navari-Izzo, Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? *Plant Scie.*, **180**, 2011, 169-181.
- [59] Y. Sun, Q. Zhou, L. Wang, W. Liu, Cadmium tolerance and accumulation characteristics of *Bidens pilosa* L. as a potential Cd-hyperaccumulator, *J. Hazard. Mater.*, **60**, 2009, 808-814.
- [60] M. Hanikenne i C. Nouet, Metal hyperaccumulation and hypertolerance a model for plant evolutionary genomics, *Curr.Opin. Plant Biol.*, **14**, 2011, 252-259.
- [61] M. Siwek, Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część II. Mechanizmy detoksyfikacji i strategie przystosowania roślin do wysokich

- stężenia metali ciężkich, *Wiad. Biot.*, **52**, 2008, 7 – 23.
- [62] **M. Szczygłowska**, P. Konieczka, J. Namieśnik, R. Bączek-Kwinta, J. Antonkiewicz, Wykorzystanie kapusty białej (*Brassica oleracea* var. *capitata*) do fitoekstrakcji metali ciężkich (Zn, Cd, Cu, Pb) z gleby, *Nauka Przyr. Technol.*, **5**, 2011, 1-9.
- [63] V. Mudgal, N. Madaan, A. Mudgal, Heavy metals in plants: phytoremediation: Plants used to remediate heavy metal pollution, *Agric. Biol. J. North. Am.*, **1**, 2010, 40-46.
- [64] B. E. Pivetz, Ground water issue. Phytoremediation of contaminated soil and ground water at hazardous waste sites EPA Ground Water Issue. Report Number EPA/540/S-01/500. R.S. Kerr Environmental Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, Ada, Oklahoma, 2001.
- [65] D. L. Callahan, U. Roessner, V. Dumontet, A. M. De Livera, A. Doronila, A. J. Baker, S. D. Kolev, Elemental and metabolite profiling of nickel hyperaccumulators from New Caledonia, *Phytochemistry*, **81**, 2012, 80-89.
- [66] R. D. Reeves, N. Adiguzel, The nickel hyperaccumulating plants of the Serpentine of Turkey and Adjacent Areas: A Review with New Data, *Turk. J. Biol.*, **32**, 2008, 143-153.
- [67] Y.-M. Li, R. Chaney, E. Brewer, R. Roseberg, S. Angle, A. Baker, R. Reeves, J. Nelkin, Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations, *Plant and Soil*, **249**, 2003, 107-1115.
- [68] A. Bani, D. Pavlova, G. Echevarria, A. Mullaj, R. Reeves, J. L. Morel, S. Sulçe, Nickel hyperaccumulation by the species of *Alyssum* and *Thlaspi* (Brassicaceae) from the ultramafic soils of the Balkans, *Botanica Serbica*, **34**, 2010, 3-14.
- [69] T. Centofanti, M. G. Siebecker, R. L. Chaney, A. P. Davis i D. L. Sparks, Hyperaccumulation of nickel by *Alyssum corsicum* is related to solubility of Ni mineral species, *Plant Soil*, **359**, 2012, 71-83.
- [70] X. Yang, X. Long, H. Ye, Z. He, D. Calvert, P. Stoffella, Cadmium tolerance and hyperaccumulation in a new Zn-hyperaccumulating plant species (*Sedum alfredii* Hance), *Plant Soil*, **259**, 2004, 181-189.
- [71] M. Sakakibara, Y. Ohmori, N. T. H. Ha, S. Sano i K. Sera, Phytoremediation of heavy metal-contaminated water and sediment by *Eleocharis acicularis*, *Clean – Soil, Air, Water*, **39**, 2011, 735–741.
- [72] Y.T. Tanga, R.L. Qiua, Z. Zenga, R.R. Yinga, Lead, zinc, cadmium hyperaccumulation and growth stimulation in *Arabis paniculata* Franch, *Environ. Exp. Bot.*, **60**, 2009, 126 – 134.
- [73] E. Lombi, F. Zhao, S. Dunham, S. McGrath, Phytoremediation of heavy metals - contaminated soils: natural hyperaccumulation versus chemically enhanced phytoextraction, *J. Environ. Qual.*, **30**, 2001, 1919-1923.
- [74] M. A. Kashem, B. R. Singh, H. Kubota, R. Sugawara, N. Kitajima, T. Kondo, S. Kawai, Zinc tolerance and uptake by *Arabidopsis halleri* ssp. *gemmifera* grown in nutrient solution, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **17**, 2010, 1174–1176.
- [75] S. Yang, H. Deng, M. Li, Manganese uptake and accumulation in a woody hyperaccumulator, *Schima superba*, *Plant Soil Environ.*, **54**, 2008, 441-446.
- [76] S. Kalve, B. K. Sarangi, R. A. Pandey, T. Chakrabarti, Arsenic and chromium hyperaccumulation by an ecotype of *Pteris vittata* – prospective for phytoextraction from contaminated water and soil, *Current Science*, **100**, 2011, 888-895.
- [77] M. Srivastava, L. Q. Ma, J. A. Gonzaga Santos, Three new arsenic hyperaccumulating ferns, *Scie. Total Environ.*, **364**, 2006, 24-31.

- [78] D. LeDuc, N. Terry, Phytoremediation of toxic trace elements in soil and water, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **32**, 2005, 514–520.
- [79] D. Su, J. Wong, Mustard oilseed rape (*Brassica juncea* L.) for phytoremediation of cadmium contaminated soil, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **72**, 2004, 991–998.
- [80] M. Wierzbicka, Przystosowania roślin do wzrostu na hałdach cynkowo - ołowionych okolic Olkusza, *Kosmos*, **5**, 2002, 139-150.
- [81] M. Poniedziałek, A. Sękara, E. Jędraszczyk, J. Ciura, Phytoremediation efficiency of crop plants in removing cadmium, lead and zinc from soil, *Folia Hort.*, **22**, 2010, 25-31.
- [82] **M. Szczygłowska**, A. Piekarska, P. Konieczka, J. Namieśnik, Use of Brassica plants in the phytoremediation and biofumigation processes, *Int. J. Mol. Sci.*, **12**, 2011, 7760 - 7771.
- [83] http://rosliny.urzadzamy.pl/baza-roslin/warzywa/kapusta-glowiasta-biala,17_1089/, (data dostępu 28 03 2014)
- [84] <http://budujesz.info/artukul/uprawa-rozsada-i-odmiany-kapusty-gruntowej,893.html>, (data dostępu 31 03 2014).
- [85] B. Kusznierevicz, R. Bączek-Kwinta, A. Bartoszek, A. Piekarska, A. Huk, A. Manikowska, J. Antonkiewicz, J. Namieśnik, P. Konieczka, The dose dependent influence of zinc and cadmium contamination of soil on their uptake and glucosinolate content in white cabbage (*Brassica oleracea* var. capitata f. alba), *Environ. Toxicol. Chem.*, **31**, 2012, 2482-2489.
- [86] J. Namieśnik, K. Klimaszewska, Kapusta nie tylko do jedzenia, *Pismo PG*, **4**, 2010, 15-19.
- [87] A. Piekarska, **M. Szczygłowska**, G. Bodnar, P. Konieczka, J. Namieśnik, B. Kusznierevicz, D. Kołodziejwski, T. Pilipczuk, A. Bartoszek, The innovative exploitation of Brassica vegetables in health quality food production chain, *Acta Hort.*, **1005**, 2013, 71 – 85.
- [88] M. Siwek, Rośliny w skażonym metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część I. Pobieranie, transport i toksyczność metali ciężkich (śladowych), *Wiad. Bot.*, **52**, 2008, 7-22.
- [89] K. Stobrawa, Oddziaływanie metali ciężkich na aktywność metaboliczną korzeni topoli, Rozprawa doktorska, Instytut Dendrologii Polskiej Akademii Nauk, Kórnik, 2005.
- [90] X. Yang, Y. Feng, Z. He, P. J. Stoffella, Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation, *J. Trace Elem. Med Biol.* **18**, 2005, 339–353.
- [91] A. Olko, Fizjologiczne aspekty tolerancji roślin na metale ciężkie, *Kosmos*, **58**: 2009, 221-228.
- [92] A. Kutrowska, Roślinne transportery błonowe metali ciężkich, *Kosmos*, **298**, 2013, 105 - 113.
- [93] B. Pawlik-Skowrońska, J. Pirszel, R. Kalinowska, T. Skowroński, Arsenic availability, toxicity and direct role of GSH and phytochelatins in As detoxification in the green alga *Stichococcus bacillaris*, *Aquat. Technol.*, **70**, 2004, 201 – 212.
- [94] J. Hall, Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance, *J. Exp. Bot.*, **53**, 2002, 1-11.
- [95] A. M. Koszucka, G. Dąbrowska, Roślinne metalotioneiny, *Post. Biol. Komórki*, **33**, 2006, 285 – 302.
- [96] K. Nielson, C. Atkin, D. Winge, Distinct metal-binding configurations in metallothionein, *J. Biol. Chem.*, **260**, 1985, 5342 - 5350.

- [97] P. Mullineaux, T. Rausch, Glutathione, photosynthesis and the redox regulation of stress responsive gene expression, *Photosynth. Res.*, **86**, 2005, 459 - 474.
- [98] A. Brookes, J. Collins, D. Thurman, The mechanism of zinc tolerance in grasses, *J. Plant Nutr.*, **3**, 1981, 695-705.
- [99] U. Krämer, J. Cotterhowells, J. Charnock, A. Baker, Free histidine as a metal chelator in plants that accumulate nickel, *Nature*, **379**, 1996, 635 - 638.
- [100] N. Von Wiren, S. Klair, S. Bansal, J. Briat, H. Khord, T. Shioiri, R. Leigh, R. Hider, Nicotianamine chelates both Fe-III and Fe-II. Implications for metal transport in plants, *Plant Physiol.*, **119**, 1999, 1107 - 1114.
- [101] A. J. Hunt, C. Anderson, N. Bruce, A. M. Garcia, Phytoextraction as a tool for green chemistry, *Green Process. Synth.*, **3**, 2014, 3 - 22.
- [102] A. Wójcik, A. Tukendorf, Strategia unikania stresu w odporności roślin na metale ciężkie, *Wiad. Bot.*, **39**, 1955, 33-40.
- [103] M. Wierzbicka, M. Pielichowska, Adaptation of *Biscutella laevigata* L, a metal hyperaccumulator, to growth on a zinc-lead waste heap in southern Poland: Differences between waste heap and mountain populations, *Chemosphere*, **54**, 2004, 1663-1674.
- [104] G. Szarek-Łukaszewska, A. Słysz, M. Wierzbicka, Response of *Armeria maritima* (Mill.) Willd. to Cd, Zn and Pb, *Acta Biol. Cracov. Ser. Bot.*, **46**, 2004, 19-24.
- [105] K. Vogel-Mikus K, D. Drobne, M. Regvar, Zn, Cd and Pb accumulation and arbuscular mycorrhizal colonization of pennycress *Thlaspi praecox* Wulf. (Brassicaceae) from the vicinity of a lead mine and smelter in Slovenia, *Environ. Pollut.*, **133**, 2005, 233 - 242.
- [106] A. Ent, A. J. M. Baker, R. D. Reeves, A. J. Pollard, Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction, *Plant Soil*, **362**, 2013, 319-334.
- [107] I. Alkorta, J. Hernandez-Allica, J. Becerril, I. Amezaga, I. Albizu, C. Garbisu, Recent findings on the phytoremediation of soils contaminated with environmentally toxic heavy metals and metalloids such as zinc, cadmium, lead, and arsenic, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, **3**, 2004, 71-90.
- [108] **M. Szczygłowska**, A. Piekarska, P. Konieczka i J. Namieśnik, Fitoremediacja - technologia z przyszłością oczyszczania gleb z metali ciężkich, *Analityka, Nauka i Praktyka*, **3**, 2011, 48 - 51.
- [109] V. J. Odjegba, I. O. Fasidi, Phytoremediation of heavy metals by *Eichhornia crassipes*, *Environmentalist*, **27**, 2007, 349-355.
- [110] J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia Analityczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 1973.
- [111] E. Bulska, D. Barańkiewicz, R. Dobrowolski, Atomowa spektrometria absorpcyjna, w *Metody analitycznej spektrometrii atomowej*, Red. W. Żyrmicki, J. Borkowska - Burnecka, E. Bulska, W. Szmyd, Wydawnictwo Malamut, Warszawa, 2010.
- [112] A. Ruszczyńska, B. Wagner, E. Bulska, Spektrometria mas plazmy indukcyjnie sprzężonej, w *Metody Analitycznej Spektrometrii Atomowej*, Red. W. Żyrmicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, W. Szmyd, Wydawnictwo Malamut, Warszawa, 2010.
- [113] J. Borkowska-Burnecka, W. Żyrmicki, P. Paślowski, Atomowa spektrometria emisyjna plazmy indukcyjnie sprzężonej, w *Metody Analitycznej Spektrometrii Atomowej*, Red. W. Żyrmicki, J. Borkowska-Burnecka, E. Bulska, W. Szmyd, Wydawnictwo Malamut, Warszawa, 2010.
- [114] Decyzja komisji wykonująca dyrektywę Rady 96/23/WE z dnia 14 sierpnia 2002

dotyczącą wyników metod analitycznych i ich interpretacji

- [115] A. Baran, C. Jasiewicz, Toksyczna zawartość cynku i kadmu w glebie dla różnych gatunków roślin, *Ochr. Śr. Zasobów Nat.*, **40**, 2009, 157-164.
- [116] R. Brooks, B. Robinson, The potential use of hyperaccumulators and other plants for phytomining, *Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration and phytomining*, CAB, Cambridge, UK, 1998, 327 - 356.
- [117] X. Song, X. Hu, P. Ji, Y. Li, G. Chi, Y. Song, Phytoremediation of cadmium-contaminated farmland soil by the hyperaccumulator *Beta vulgaris* L. var. *cicla*, *Bull Environ. Contam. Toxicol.*, **88**, 2012, 623–626.
- [118] A. Karczewska, C. Kabała, B. Gałka, K. Kocan, K. Orłów, Zmiana rozpuszczalności miedzi, ołowiu i cynku oraz ich pobieranie przez kapustę w doświadczeniu nad zastosowaniem indukowanej fitoekstrakcji z gleb zanieczyszczonych emisjami hut miedzi, *Roczniki Gleboznawcze*, **3**, 2008, 97 – 107.
- [119] A. Karczewska, D. Pańczuk, Kierunek badań nad indukowaną fitoekstrakcją jako metodą oczyszczania gleb z metali ciężkich - w świetle literatury i wstępnych wyników doświadczenia wazonowego, *Inżynieria Ekologiczna*, **11**, 2005, 209 -210.
- [121] P. Konieczka, J. Namieśnik, Tablice rozkładów statystycznych, w *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, Red. P. Konieczka, J. Namieśnik, WNT, Warszawa, 2007.
- [122] K. Fijałkowski, M. Kacprzak, A. Grobelak, A. Placek, Wpływ wybranych parametrów gleby na mobilność metali ciężkich, *Inż. Ochr. Śrdow.*, **15**, 2012, 81 – 92.
- [123] K. Węglarzy, Metale ciężkie – źródła zanieczyszczeń i wpływ na środowisko, *Wiadomości Zootechniczne*, **3**, 31 – 38, 2007

Dorobek naukowy

Współautor publikacji w czasopiśmie z listy filadelfijskiej:

1. **Szczygłowska M.**, Piekarska A., Konieczka P., Bartoszek A., Namieśnik J., Use of Brassica plants in the phytoremediation and biofumigation processes, *Int. J. Mol. Sci.*, **12**, 2011, 7760-7771. (IF = 2,464)
2. **Szczygłowska M.**, Bodnar M., Konieczka P., Namieśnik J.: The use of vegetables in the biomonitoring of cadmium and lead pollution in the environment. *Chem. Rev. Anal. Chem.*, **44**, 2014, 2 – 15. (IF = 2,692)
3. Bodnar M., **Szczygłowska M.**, Konieczka P., Namieśnik J., Methods of selenium supplementation. Bioavailability and determination of selenium compounds, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* (przyjęta do druku) (IF = 5,55)

Współautor publikacji w czasopiśmie z poza listy filadelfijskiej

1. **Szczygłowska M.**, Piekarska A., Konieczka P., Namieśnik J., Fitoremediacja – technologia z przyszłością oczyszczania gleb z metali ciężkich, *Analityka, Nauka i Praktyka*, **3**, 2011, 48-51.
2. **Szczygłowska M.**, Konieczka P., Namieśnik J., Bączek-Kwinta R., Antonkiewicz J., Wykorzystanie kapusty białej (*Brassica oleracea var. capitata*) do fitoekstrakcji metali ciężkich (Zn, Cd, Cu, Pb) z gleby, *Nauka Przyr. Technol.*, **5**, 2011, 1-9.
3. Piekarska A., **Szczygłowska M.**, Bodnar M., Konieczka P., Namieśnik J., Kusznierecz B., Kołodziejcki D., Pilipczuk T., Bartoszek A., The innovative exploitation of *Brassica* vegetables in the health quality food production chain, *Acta Hort.*, **1005**, 2013, 71-85.
4. **Szczygłowska M.**, Bodnar M., Konieczka P., Namieśnik J., Warzywa jako narzędzie wykorzystywane w biomonitoringu metali ciężkich, *Analityka, Nauka i Praktyka*, **2**, 2014, 50 – 54.

Wystąpienia konferencyjne opublikowane w całości w materiałach konferencyjnych

1. **Szczygłowska M.**, Konieczka P., Namieśnik J., Bączek-Kwinta R., Antonkiewicz J., Wykorzystanie kapusty białej (*Brassica oleracea var. Capitata*) do fitoekstrakcji metali ciężkich (Zn, Cd, Cu, Pb) z gleby „Rośliny w eliminowaniu zanieczyszczeń środowiska naturalnego”, Instytut Technologiczno – Przyrodniczy, 08.09.2011, Poznań, (*komunikat*).
2. **Szczygłowska M.**, Piekarska A., Konieczka P., Namieśnik P., Bączek-Kwinta R., The use of Kamienna Głowa cabbage species for phytoextraction of zinc and cadmium from soil, 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in Chemical and Mechanical Engineering", Gdansk University of Technology, 5-7.05.2011, Gdańsk, s. 268-272, (*komunikat*).
3. Piekarska A., **Szczygłowska M.**, Kusznierecz B., Bączek-Kwinta R., White cabbage in the biofumigation process- expectations and perspectives 14th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: "Advances in Chemical and Mechanical Engineering", Gdańsk, Gdansk University of Technology, 5-7.05.2011, Gdańsk s. 171-175, (*komunikat*).
4. **Szczygłowska M.**, Phytoremediation of heavy metals by white cabbage, 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: “Advances in Chemical and Mechanical Engineering, 16-19.05.2011, Gdańsk, (*komunikat*).
5. **Szczygłowska M.**, Literature review of the monitoring of heavy metals in samples of selected vegetables, 15th International Symposium of Students and Young Mechanical Engineers: “Advances in Chemical and Mechanical Engineering”, 16-19.05.2012, Gdańsk, (*komunikat*).
6. **Szczygłowska M.**, Konieczka P., Use of white cabbage for phytoremediation processes, 9th ISC Modern Analytical Chemistry, Proceedings of the International Students Conference Modern Analytical Chemistry, 23-24.09.2013, Praga, s. 123-125, (*komunikat*).

Postery

1. Kusznierevicz B., Konieczka P., Bartoszek A., Bączek-Kwinta R., Piekarska A., **Szczygłowska M.**, Bajger G., Kujawska N., Milewczyk M., Bodnar M., Dubalska K., Namieśnik J., The influence of soil contamination by heavy metals on bioactive compounds concentration in white cabbage (*Brassica oleracea* var *capitata* f. *alba*), European Conference on Analytical Chemistry EUROanalysis „Challenges in Modern Analytical Chemistry, 11.09-15.09.2010. Serbia.
2. Poleska – Muchlado Z., Piekarska A., Kusznierevicz B., Pilipczuk T., **Szczygłowska M.**, Malinowska-Pańczyk E., Konieczka P., Namieśnik J., Bartoszek A., The comparison of biological potential of white cabbage varieties using the accumulated survival index (ASI) concept, Eurofoodchem XVII, 7-10.05.2013, Istambul.
3. Kusznierevicz B., Graff A., **Szczygłowska M.**, Pilipczuk T., Piekarska A., Dzedziul K., Konieczka P., Namieśnik J., Bartoszek A., The impact of soil contamination by heavy metals on bioactive compounds in white cabbage, Eurofoodchem XVII, 7-10.05.2013, Istambul.
4. Kusznierevicz B., Kowalska A., **Szczygłowska M.**, Pilipczuk T., Piekarska A., Dzedziul K., Konieczka P., Namieśnik J., Bartoszek A., Wpływ zanieczyszczenia gleby metalami ciężkimi na zawartość substancji bioaktywnych w uprawach kapusty białej, Fitoremediacja – skuteczny zabieg sozotechniczny, 5-7.07.2013. Gdańsk.
5. Piekarska A., **Szczygłowska M.**, Pilipczuk T., Kowalska A., Kusznierevicz B., Bączek-Kwinta R., Namieśnik J., Konieczka P., Bartoszek A., Wpływ metali ciężkich na aktywność enzymatyczną mirozynazy w kapuście białej pochodzącej z upraw kontrolowanych. Fitoremediacja – skuteczny zabieg sozotechniczny, 5-7.07.2013. Gdańsk.
6. Poleska-Michlado Z., Piekarska A., **Szczygłowska M.**, Pilipczuk T., Kowalska A., Hincă I., Tylingo R., Kusznierevicz B., Bączek-Kwinta R., Dzedziul K., Namieśnik J., Konieczka P., Bartoszek A., Aktywność cytotoksyczna wyrażona jako „skumulowany indeks przeżywalności” - wykorzystanie do przewidywania potencjału fitoremediacyjnego i biofumigacyjnego roślin kapusiowatych, Fitoremediacja – skuteczny zabieg sozotechniczny, 5-7.07.2013. Gdańsk.

7. **Szczygłowska M.**, Konieczka P., Bączek-Kwinta R., Namieśnik J., Potencjał kapusty białej, odmiany Kamienna Głowa w procesie fitoekstrakcji metali ciężkich (Zn i Cd) z gleby. Fitoremediacja – skuteczny zabieg sozotechniczny., 5-7.07.2013. Gdańsk.
8. **Szczygłowska M.**, Konieczka P., The potential of different varieties of white cabbage in phytoremediation of Zn and Cd, BioTech Conference: “PhD Interdisciplinary Journal”, 28-29.06.2013, Sopot.

Nagrody i wyróżnienia

1. Stypendium w ramach projektu „Innodoktorant - stypendia dla doktorantów, V edycja” przyznane przez Urząd Marszałkowski Województwa Pomorskiego (Program Operacyjny Kapitał Ludzki, Priorytet VIII, Działanie 8.2, Poddziałanie 8.2.2: „Regionalne Strategie Innowacji”) w roku akademickim 2012-2013.
2. Stypendium w ramach projektu „Rozwój interdyscyplinarnych studiów doktoranckich na Politechnice Gdańskiej w zakresie nowoczesnych technologii” (POKL.04.01.01-00-368/09) w roku 2012 - 2013.
3. Stypendium naukowe Rektora dla najlepszych doktorantów z Własnego Funduszu Stypendialnego w latach 2012 -2013 oraz 2013 – 2014.
4. Stypendium z dotacji podmiotowej na dofinansowanie zadań projakościowych 2012 -2013.

Projekty badawcze finansowane ze środków na naukę

1. Udział w projekcie „Wykorzystanie kapusty białej na potrzeby fitoremediacji i biofumigacji (AGROBIOKAP)”. Projekt realizowany w ramach Działania 1.3 Poddziałania 1.3.1, współfinansowany ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka 2007-2013.

Załączniki

ZALĄCZNIK 1. Wartości wybranych parametrów fizykochemicznych w próbkach gleb oraz w próbkach różnych odmian kapusty białej pochodzących z **upraw polowych** – biorąc pod uwagę znaczącą liczbę uzyskanych wyników badań, zostały one przedstawione w formie tabeli umieszczonej na **plycie CD** dołączonej do rozprawy doktorskiej

ZALĄCZNIK 2. Wartości wybranych parametrów fizykochemicznych w próbkach gleb oraz w próbkach różnych odmian kapusty białej pochodzących z **upraw kontrolowanych** – biorąc pod uwagę znaczącą liczbę uzyskanych wyników badań, zostały one przedstawione w formie tabeli umieszczonej na **plycie CD** dołączonej do rozprawy doktorskiej

ZALĄCZNIK 3. Wartości liczbowe współczynników korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla zależności poszczególnych parametrów fizykochemicznych gleby a zawartością jonów badanych metali w próbkach gleb, liści oraz głąbów kapusty odmiany Kamienna Głowa. Próbkę gleb, liści oraz głąbów kapusty pochodziły z **upraw wazonowych sezonu wegetacyjnego 2010** (kolorem czerwonym zaznaczono statystycznie istotne zależności dla $r \geq 0,70$ i $p < 0,05$)

	logZn gleba	logZn liść	logZn głąb	logCd gleba	logCd liść	logCd głąb	logCu gleba	logCu liść	logCu głąb
logZn gleba	1,00								
logZn liść	0,80	1,00							
logZn głąb	0,63	0,86	1,00						
logCd gleba	-0,36	-0,23	0,10	1,00					
logCd liść	-0,40	-0,30	0,03	0,97	1,00				
logCd głąb	-0,28	-0,20	0,11	0,98	0,97	1,00			
logCu gleba	-0,06	0,09	-0,07	-0,23	-0,22	-0,22	1,00		
logCu liść	-0,32	-0,10	0,21	0,23	0,24	0,18	0,35	1,00	
logCu głąb	-0,25	-0,06	0,12	0,04	0,07	0,03	0,62	0,84	1,00
pH (w H₂O)	-0,13	-0,31	-0,22	0,11	0,10	0,07	-0,92	-0,40	-0,62
T	0,13	0,21	0,05	-0,07	-0,02	0,03	0,81	0,19	0,43
P	0,13	0,07	-0,13	-0,13	0,00	0,00	0,53	-0,10	0,19
logKh	0,36	0,12	-0,05	0,01	-0,03	0,04	-0,64	-0,87	-0,95
logS	0,11	0,20	0,06	-0,09	-0,04	0,01	0,81	0,25	0,48
logK	0,06	0,16	0,01	-0,01	0,04	0,08	0,82	0,17	0,43
logpH (w KCl)	-0,14	-0,50	-0,47	0,15	0,14	0,16	-0,72	-0,51	-0,64
logV	-0,24	-0,01	0,06	-0,01	0,03	0,00	0,80	0,73	0,90
logC.org.	-0,25	-0,11	0,11	-0,03	-0,06	-0,16	-0,53	0,30	0,04
logM.Org	-0,23	-0,09	0,13	-0,11	-0,14	-0,24	-0,45	0,31	0,11
logMg	-0,25	-0,15	0,14	0,04	-0,02	-0,10	-0,42	0,43	0,20

pH (KCl) – odczyn w roztworze KCl, pH (H₂O) – odczyn w wodzie, Kh – kwasowość hydrolityczna, S – suma kationów zasadowych, T – pojemność sorpcyjna, V – stopień nasycenia gleby przez związki o charakterze zasadowym, C.org. – węgiel organiczny, M.org. – materia organiczna, P – przyswajalny fosfor, K – przyswajalny potas, Mg – przyswajalny magnez

ZAŁĄCZNIK 4. Wartości liczbowe współczynników korelacji liniowej Pearsona wyznaczone dla zależności poszczególnych parametrów fizykochemicznych gleby a zawartością jonów badanych metali w próbkach gleb oraz liści i głąbów kapusty odmiany Kamienna Głowa. Próbki gleb, liści oraz głąbów kapusty pochodziły z **upraw polowych sezonów wegetacyjnych lat 2010 – 2012** (kolorem czerwonym zaznaczono statystycznie istotne zależności dla $r \geq 0,50$ i $p < 0,05$)

	Zn gleba	Zn liść	Zn głąb	Cd gleba	Cd liść	Cd głąb	Cu gleba	Cu liść	Cu głąb
Zn gleba	1,00								
Zn liść	0,56	1,00							
Zn głąb	0,48	0,69	1,00						
Cd gleba	0,86	0,62	0,44	1,00					
Cd liść	0,51	0,71	0,43	0,79	1,00				
Cd głąb	0,40	0,70	0,45	0,70	0,99	1,00			
Cu gleba	0,35	0,08	0,05	0,32	0,15	0,04	1,00		
Cu liść	0,43	0,13	-0,07	0,28	0,07	-0,06	0,43	1,00	
Cu głąb	0,18	0,06	-0,20	0,11	-0,02	-0,09	0,20	0,44	1,00
S	0,35	-0,04	-0,09	0,13	-0,15	-0,18	0,01	0,14	-0,17
T	0,40	0,15	0,09	0,05	-0,09	-0,13	-0,07	0,43	0,07
P	0,36	0,33	0,36	0,64	0,56	0,48	0,45	-0,02	0,01
Mg	-0,15	-0,23	-0,11	0,16	0,01	-0,06	0,23	-0,44	-0,06
logK	0,23	-0,06	0,31	0,16	-0,01	-0,04	0,37	0,24	-0,03
logpH (KCl)	0,10	-0,24	-0,17	0,01	-0,42	-0,50	0,44	-0,05	0,04
logpH(H₂O)	0,16	-0,28	-0,18	0,03	-0,44	-0,53	0,48	0,06	0,06
logV	0,45	0,28	0,19	0,29	0,27	0,30	-0,17	0,38	0,11
logKh	-0,31	-0,20	-0,17	-0,13	-0,16	-0,18	0,14	-0,42	-0,18
logC.org.	0,43	-0,05	-0,17	0,51	0,26	0,14	0,36	0,16	0,54
logM.org.	0,43	-0,05	-0,17	0,51	0,26	0,14	0,36	0,16	0,54
logN	-0,02	-0,06	-0,26	-0,06	-0,13	-0,21	0,28	-0,08	0,54

pH (KCl) – odczyn w roztworze KCl, pH (H₂O) – odczyn w wodzie, Kh – kwasowość hydrolityczna, S – suma kationów zasadowych, T – pojemność sorpcyjna, V – stopień nasycenia gleby przez związki o charakterze zasadowym, C.org. – węgiel organiczny, M.org. – materia organiczna, P – przyswajalny fosfor, K – przyswajalny potas, Mg – przyswajalny magnez

	OPIS PRÓBEK	pH	Średnia	pH	Średnia	Hh
		KCl	KCl	H2O	H2O	Kwasowość
1	KONTROLA_GLEBA_KG	6,92	6,99	7,30	7,345	5,83
2	KONTROLA_GLEBA_KG	6,8		7,20		6,67
3	KONTROLA_GLEBA_KG	7,14		7,42		5,00
4	KONTROLA_GLEBA_KG	7,09		7,46		4,17
5	KONTROLA_LIŚĆ_KG					
6	KONTROLA_LIŚĆ_KG					
7	KONTROLA_LIŚĆ_KG					
8	KONTROLA_LIŚĆ_KG					
9	KONTROLA_GŁĄB_KG					
10	KONTROLA_GŁĄB_KG					
11	KONTROLA_GŁĄB_KG					
12	KONTROLA_GŁĄB_KG					
13	GLEBA_KG_Zn50	7,11	7,03	7,52	7,4525	4,17
14	GLEBA_KG_Zn50	7,02		7,45		5,00
15	GLEBA_KG_Zn50	6,95		7,34		5,00
16	GLEBA_KG_Zn50	7,05		7,50		4,17
17	LIŚĆ_KG_Zn50					
18	LIŚĆ_KG_Zn50					
19	LIŚĆ_KG_Zn50					
20	LIŚĆ_KG_Zn50					
21	GŁĄB_KG_Zn50					
22	GŁĄB_KG_Zn50					
23	GŁĄB_KG_Zn50					
24	GŁĄB_KG_Zn50					
25	GLEBA_KG_Zn200	6,93	6,96	7,35	7,3775	5,83
26	GLEBA_KG_Zn200	7,11		7,48		4,17
27	GLEBA_KG_Zn200	6,85		7,35		6,67
28	GLEBA_KG_Zn200	6,95		7,33		5,00
29	LIŚĆ_KG_Zn200					
30	LIŚĆ_KG_Zn200					
31	LIŚĆ_KG_Zn200					
32	LIŚĆ_KG_Zn200					
33	GŁĄB_KG_Zn200					
34	GŁĄB_KG_Zn200					
35	GŁĄB_KG_Zn200					
36	GŁĄB_KG_Zn200					
37	GLEBA_KG_Cd10	6,96	7,07	7,36	7,52	5,00
38	GLEBA_KG_Cd10	6,98		7,52		4,17
39	GLEBA_KG_Cd10	7,05		7,54		4,17
40	GLEBA_KG_Cd10	7,27		7,66		4,17
41	LIŚĆ_KG_Cd10					
42	LIŚĆ_KG_Cd10					
43	LIŚĆ_KG_Cd10					
44	LIŚĆ_KG_Cd10					

45	GŁĄB_KG_Cd10					
46	GŁĄB_KG_Cd10					
47	GŁĄB_KG_Cd10					
48	GŁĄB_KG_Cd10					
49	GLEBA_KG_Cd40	7,02	7,02	7,59	7,5575	4,17
50	GLEBA_KG_Cd40	6,88		7,48		5,83
51	GLEBA_KG_Cd40	7,02		7,46		5,83
52	GLEBA_KG_Cd40	7,16		7,70		4,17
53	LIŚĆ_KG_Cd40					
54	LIŚĆ_KG_Cd40					
55	LIŚĆ_KG_Cd40					
56	LIŚĆ_KG_Cd40					
57	GŁĄB_KG_Cd40					
58	GŁĄB_KG_Cd40					
59	GŁĄB_KG_Cd40					
60	GŁĄB_KG_Cd40					
61	KONTROLA_GLEBA_DN	7,09	7,15	7,35	7,33	6,67
62	KONTROLA_GLEBA_DN	7,22		7,43		5,00
63	KONTROLA_GLEBA_DN	7,20		7,37		5,83
64	KONTROLA_GLEBA_DN	7,08		7,17		5,00
65	KONTROLA_LIŚĆ_DN					
66	KONTROLA_LIŚĆ_DN					
67	KONTROLA_LIŚĆ_DN					
68	KONTROLA_LIŚĆ_DN					
69	KONTROLA_GŁĄB_DN					
70	KONTROLA_GŁĄB_DN					
71	KONTROLA_GŁĄB_DN					
72	KONTROLA_GŁĄB_DN					
73	GLEBA_DN_Zn50	7,12	7,12	7,20	7,23	5,00
74	GLEBA_DN_Zn50	7,16		7,23		5,83
75	GLEBA_DN_Zn50	7,23		7,32		5,00
76	GLEBA_DN_Zn50	6,95		7,17		5,83
77	LIŚĆ_DN_Zn50					
78	LIŚĆ_DN_Zn50					
79	LIŚĆ_DN_Zn50					
80	LIŚĆ_DN_Zn50					
81	GŁĄB_DN_Zn50					
82	GŁĄB_DN_Zn50					
83	GŁĄB_DN_Zn50					
84	GŁĄB_DN_Zn50					
85	GLEBA_DN_Zn200	6,70	6,74	6,97	6,95	6,67
86	GLEBA_DN_Zn200	6,80		7,03		6,67
87	GLEBA_DN_Zn200	6,75		6,95		6,67
88	GLEBA_DN_Zn200	6,72		6,85		6,67
89	LIŚĆ_DN_Zn200					
90	LIŚĆ_DN_Zn200					
91	LIŚĆ_DN_Zn200					
92	LIŚĆ_DN_Zn200					
93	GŁĄB_DN_Zn200					
94	GŁĄB_DN_Zn200					

95	GŁĄB_DN_Zn200					
96	GŁĄB_DN_Zn200					
97	GLEBA_DN_Cd10	7,22	7,13	7,50	7,395	4,17
98	GLEBA_DN_Cd10	7,05		7,29		5,00
99	GLEBA_DN_Cd10	7,10		7,36		4,17
100	GLEBA_DN_Cd10	7,15		7,43		5,00
101	LIŚĆ_DN_Cd10					
102	LIŚĆ_DN_Cd10					
103	LIŚĆ_DN_Cd10					
104	LIŚĆ_DN_Cd10					
105	GŁĄB_DN_Cd10					
106	GŁĄB_DN_Cd10					
107	GŁĄB_DN_Cd10					
108	GŁĄB_DN_Cd10					
109	GLEBA_DN_Cd40	6,88	7,07	7,26	7,37	5,83
110	GLEBA_DN_Cd40	7,33		7,40		5,83
111	GLEBA_DN_Cd40	7,03		7,45		5,00
112	GLEBA_DN_Cd40	7,05		7,37		5,00
113	LIŚĆ_DN_Cd40					
114	LIŚĆ_DN_Cd40					
115	LIŚĆ_DN_Cd40					
116	LIŚĆ_DN_Cd40					
117	GŁĄB_DN_Cd40					
118	GŁĄB_DN_Cd40					
119	GŁĄB_DN_Cd40					
120	GŁĄB_DN_Cd40					
121	KONTROLA_GLEBA_AM	6,25	6,27	6,46	6,63	4,50
122	KONTROLA_GLEBA_AM	6,39		6,77		4,50
123	KONTROLA_GLEBA_AM	6,26		6,63		6,00
124	KONTROLA_GLEBA_AM	6,37		6,80		3,00
125	KONTROLA_GLEBA_AM	6,10		6,51		5,25
126	KONTROLA_LIŚĆ_AM					
127	KONTROLA_LIŚĆ_AM					
128	KONTROLA_LIŚĆ_AM					
129	KONTROLA_LIŚĆ_AM					
130	KONTROLA_LIŚĆ_AM					
131	KONTROLA_GŁĄB_AM					
132	KONTROLA_GŁĄB_AM					
133	KONTROLA_GŁĄB_AM					
134	KONTROLA_GŁĄB_AM					
135	KONTROLA_GŁĄB_AM					
136	GLEBA_AM_Zn50	6,51	6,44	6,89	6,84	4,50
137	GLEBA_AM_Zn50	6,37		6,75		4,50
138	GLEBA_AM_Zn50	6,42		6,83		3,75
139	GLEBA_AM_Zn50	6,44		6,85		3,75
140	GLEBA_AM_Zn50	6,47		6,86		3,75
141	LIŚĆ_AM_Zn50					
142	LIŚĆ_AM_Zn50					
143	LIŚĆ_AM_Zn50					
144	LIŚĆ_AM_Zn50					

145	LIŚĆ_AM_Zn50					
146	GŁĄB_AM_Zn50					
147	GŁĄB_AM_Zn50					
148	GŁĄB_AM_Zn50					
149	GŁĄB_AM_Zn50					
150	GŁĄB_AM_Zn50					
151	GLEBA_AM_Zn200	6,38	6,26	6,70	6,68	6,00
152	GLEBA_AM_Zn200	6,28		6,69		6,00
153	GLEBA_AM_Zn200	6,35		6,74		4,50
154	GLEBA_AM_Zn200	6,06		6,63		6,75
155	GLEBA_AM_Zn200	6,23		6,63		4,50
156	LIŚĆ_AM_Zn200					
157	LIŚĆ_AM_Zn200					
158	LIŚĆ_AM_Zn200					
159	LIŚĆ_AM_Zn200					
160	LIŚĆ_AM_Zn200					
161	GŁĄB_AM_Zn200					
162	GŁĄB_AM_Zn200					
163	GŁĄB_AM_Zn200					
164	GŁĄB_AM_Zn200					
165	GŁĄB_AM_Zn200					
166	GLEBA_AM_Cd10	6,45	6,40	6,94	6,87	3,75
167	GLEBA_AM_Cd10	6,42		6,88		4,50
168	GLEBA_AM_Cd10	6,35		6,83		4,50
169	GLEBA_AM_Cd10	6,31		6,77		3,75
170	GLEBA_AM_Cd10	6,46		6,95		3,75
171	LIŚĆ_AM_Cd10					
172	LIŚĆ_AM_Cd10					
173	LIŚĆ_AM_Cd10					
174	LIŚĆ_AM_Cd10					
175	LIŚĆ_AM_Cd10					
176	GŁĄB_AM_Cd10					
177	GŁĄB_AM_Cd10					
178	GŁĄB_AM_Cd10					
179	GŁĄB_AM_Cd10					
180	GŁĄB_AM_Cd10					
181	GLEBA_AM_C40	6,39	6,39	6,87	6,87	4,50
182	GLEBA_AM_C40	6,46		6,95		3,75
183	GLEBA_AM_C40	6,47		6,92		3,75
184	GLEBA_AM_C40	6,37		6,94		4,50
185	GLEBA_AM_C40	6,27		6,65		4,50
186	LIŚĆ_AM_Cd_40					
187	LIŚĆ_AM_Cd_40					
188	LIŚĆ_AM_Cd_40					
189	LIŚĆ_AM_Cd_40					
190	LIŚĆ_AM_Cd_40					
191	GŁĄB_AM_Cd_40					
192	GŁĄB_AM_Cd_40					
193	GŁĄB_AM_Cd_40					
194	GŁĄB_AM_Cd_40					

195	GŁĄB_AM_Cd_40					
-----	---------------	--	--	--	--	--

BRAK PROBKI

5,00	21,70	21,43	26,00	21,43	83,89	81,14	2,10	2,30
	20,90		24,07		78,19		2,54	
	21,40		24,97		78,59		2,38	
	21,70		25,67		83,89		2,18	
5,62	20,40	20,13	27,07	20,13	75,37	78,22	2,23	2,35
	20,30		25,30		80,24		2,66	
	20,00		25,83		77,43		2,27	
	19,80		24,80		79,84		2,24	

5,41	19,90	19,83	24,90	19,83	79,92	78,55	2,22	2,28
	19,50		25,33		76,98		2,44	
	20,50		25,50		80,39		2,27	
	19,40		25,23		76,89		2,19	

6,67	20,30	20,03	26,97	20,03	75,28	75,02	2,34	2,14
	20,00		26,67		75,00		2,02	
	19,90		26,57		74,91		2,11	
	19,90		26,57		74,91		2,11	

--	--	--	--	--	--	--	--	--

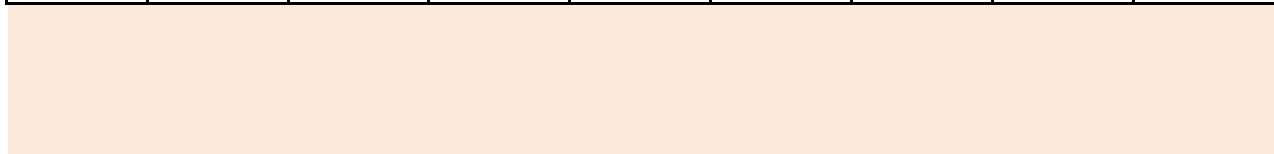
			0,00					
3,62	3,96	21,00	22,99	43,77	30,59	0,04	0,04	3,60
4,38		25,38		41,11		0,04		4,10
4,11		23,84		37,50		0,04		3,90
3,75		21,75		0,00		0,04		3,50
			0,00					
			0,00					
3,85	4,05	22,33	23,51	38,49	40,54	0,03	0,03	3,20
4,59		26,60		45,86		0,04		3,50
3,91		22,69		39,12		0,04		3,60
3,87		22,44		38,70		0,03		3,40
			0,00	0,00	0,00			
				0,00				
				0,00				
				0,00				

3,82	3,93	22,17	22,78	38,23	39,27	0,03	0,03	3,20
4,21		24,41		42,08		0,03		3,40
3,91		22,67		39,08		0,03		3,20
3,77		21,86		37,68		0,03		3,30
			0,00					

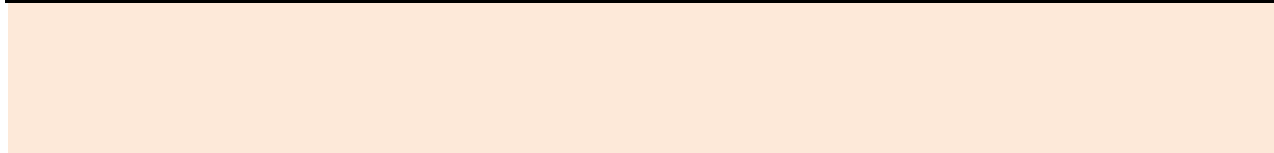
4,03	3,69	23,35	21,43	40,26	36,95	0,04	0,03	3,60
3,49		20,22		34,86		0,02		2,40
3,63		21,08		36,34		0,03		2,80
3,63		21,08		36,35		0,03		2,60

--	--	--	--	--	--	--	--	--

3,78	7,05	4,61	57,02	53,25	44,14	45,39	171,89	173,96
	5,82		49,77		43,98		174,91	
	5,58		51,43		47,46		176,50	
	0,00		54,75		45,97		172,56	
3,43	6,98	6,87	53,88	53,77	50,12	51,20	114,87	111,52
	7,60		56,50		51,94		111,56	
	6,30		54,05		50,62		108,67	
	6,60		50,65		52,11		110,98	



3,28	6,93	6,95	50,56	53,90	49,46	47,67	105,12	107,57
	7,18		55,28		46,97		107,60	
	7,08		54,32		45,97		107,49	
	6,62		55,45		48,29		110,09	



2,85	6,49	7,64	50,39	57,48	56,43	49,83	125,56	120,04
	8,42		64,71		53,27		122,54	
	7,53		57,81		46,80		116,57	
	8,11		57,02		42,82		115,48	



--	--	--	--	--	--	--	--	--

Zn	±U	Cd	±U	Pb	±U	Cu	±U
mg/kg		mg/kg	Cd	mg/kg	Pb	mg/kg	Cu
83,5	5,6	0,315	0,037	4,3	0,3	6,3	1,0
41,7	6,0	0,0250	0,0060	<LOD		0,44	0,11
20,0	4,7	0,073	0,015			0,396	0,080
138,7	9,5	0,4	0,0	2,2	0,2	4,0	0,6
49,2	8,6	0,030	0,006	<LOD		0,430	0,067
21,4	4,4	0,058	0,0060			0,45	0,11
405,1	30,2	0,366	0,021	2,24	0,21	3,62	0,56
113,8	54,3	0,084	0,011	<LOD		0,77	0,20
45,0	6,2	0,076	0,018			0,40	0,11
85,42	5,53	11,61	1,44	2,16	0,20	3,06	0,50
41,3	9,4	0,724	brak	<LOD		0,599	brak

28,5	5,3	1,12	0,18	<LOD		0,80	0,17
88,3	6,8	107,9	1,9	1,90	0,28	2,87	0,56
40,8	9,8	2,63	0,30	<LOD		0,96	0,28
25,5	4,5	3,5	1,0			0,45	0,095
80,1	5,5	0,345	0,023	1,57	0,20	2,69	0,46
52	12	0,192	0,030	<LOD		0,467	0,052

199	11	0,463	0,027	1,85	0,18	2,53	0,56
52,2	5,1	0,110	0,036	<LOD		1,56	0,20

442	31	0,345	0,025	2,16	0,21	2,20	0,60
85	11	0,085	0,010	<LOD		1,27	0,23

84,0	6,4	31,6	1,6	2,30	0,16	2,42	0,58
40,5	2,2	0,0560	0,0090			0,57	0,15

70,4	2,7	102,3	1,9	2,17	0,17	2,32	0,65
37,9	6,8	3,16	0,53			0,79	0,21

93,84	0,49	0,274	0,027	17,3802	0,0052	4,21	0,31
12,1	2,8	0,1041	0,0098	<LOD		0,414	0,062
8,4	3,2	0,059	0,010			0,482	0,076
176,4	2,6	0,294	0,017	17,8	1,1	4,45	0,11
21,0	2,6	0,1141	0,0086			0,472	0,055

				<LOD			
13,4	2,7	0,049	0,010			0,838	0,064
421,1	10,4	0,2653	0,0023	13,8	1,2	3,82	0,28
95,0	6,2	0,163	0,015	<LOD		0,563	0,059
32,9	2,4	0,045	0,013			0,569	0,066
69,88	0,31	23,29	0,76	14,571	0,095	4,81	0,14
14,3	2,2	3,53	0,51	<LOD		0,542	0,056
8,0	3,1	3,09	0,61			0,396	0,061
63,49	0,37	71,60	0,72	14,98	0,48	4,19	0,10
14,4	2,9	20,3	1,2	<LOD		0,650	0,059
9,2	3,0	9,95	0,73			0,494	0,058



Hg	±U
mg/kg	Hg
0,0276	0,0042
< LOD	
0,0514	0,0051
< LOD	
0,0405	0,0040
< LOD	
0,04	0,01
< LOD	

< LOD	
0,0425	0,0036
< LOD	
0,04840	0,0056
< LOD	
0,0429	0,0039
< LOD	
0,0463	0,0052
< LOD	

0,0439	0,0041
< LOD	
0,0500	0,0035
< LOD	
0,0299	0,0024
< LOD	
0,0404	0,0040

< LOD	
0,0235	0,0016
< LOD	
0,0327	0,0030
< LOD	
0,032214	0,0018019
< LOD	



L.p.	OPIS PRÓBEK	Zn
		mg/kg
1	GDAŃSK_ORUNIA_KONTROLA_GLEBA	
2	GDAŃSK_ORUNIA_GLEBA_PRZED_KAMIENNA_GŁOWA	
3	GDAŃSK_ORUNIA_GLEBA_PO_KAMIENNA_GŁOWA	70,0
4	GDAŃSK_ORUNIA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	38,0
5	GDAŃSK_ORUNIA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
6	GDAŃSK_ORUNIA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
7	GDAŃSK_ORUNIA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
8	GDAŃSK_ORUNIA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
9	GDAŃSK_ORUNIA_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	16,0
10	GDAŃSK_ORUNIA_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
11	GDAŃSK_ORUNIA_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
12	GDAŃSK_ORUNIA_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
13	GDAŃSK_ORUNIA_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
14	KRAKÓW_KONTROLA	
15	KRAKÓW_MYDLNIK_PRZED_KAMIENNA_GŁOWA	
16	KRAKÓW_MYDLNIK_PO_KAMIENNA_GŁOWA	69,4
17	KRAKÓW_MYDLNIK_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	31,9
18	KRAKÓW_MYDLNIK_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
19	KRAKÓW_MYDLNIK_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
20	KRAKÓW_MYDLNIK_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
21	KRAKÓW_MYDLNIK_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
22	KRAKÓW_MYDLNIK_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	27,2
23	KRAKÓW_MYDLNIK_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
24	KRAKÓW_MYDLNIK_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
25	KRAKÓW_MYDLNIK_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
26	KRAKÓW_MYDLNIK_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
27	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_GLEBA_PRZED_KAMIENNA_GŁOWA	
28	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_GLEBA_PO_KAMIENNA_GŁOWA	51,9
29	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	28,2
30	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
31	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
32	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
33	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
34	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	38,2
35	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
36	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
37	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
38	KRAKÓW_CHEŁM_EDDS_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
39	KRAKÓW_CHEŁM_CA_GLEBA_PRZED_KAMIENNA_GŁOWA	
40	KRAKÓW_CHEŁM_CA_PO_GLEBA_PO_KAMIENNA_GŁOWA	57,7
41	KRAKÓW_CHEŁM_CA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	25,4
42	KRAKÓW_CHEŁM_CA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
43	KRAKÓW_CHEŁM_CA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
44	KRAKÓW_CHEŁM_CA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
45	KRAKÓW_CHEŁM_CA_LIŚĆ_KAMIENNA_GŁOWA	
46	KRAKÓW_CHEŁM_CA_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	
47	KRAKÓW_CHEŁM_CA_GŁĄB_KAMIENNA_GŁOWA	

48	KRAKÓW_CHEŁM_CA_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	23,6
49	KRAKÓW_CHEŁM_CA_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
50	KRAKÓW_CHEŁM_CA_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
51	CZAPIELSK_GLEBA_KONTROLA	
52	CZAPIELSK_GLEBA_PRZED_KAMIENNA GŁOWA	
53	CZAPIELSK_GLEBA_PO_KAMIENNA GŁOWA	106,7
54	CZAPIELSK_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	
55	CZAPIELSK_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	
56	CZAPIELSK_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	22,3
57	CZAPIELSK_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	
58	CZAPIELSK_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	
59	CZAPIELSK_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
60	CZAPIELSK_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
61	CZAPIELSK_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	19,9
62	CZAPIELSK_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
63	CZAPIELSK_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
64	STRZELNO_GLEBA_KONTROLA	54,0
65	STRZELNO_GLEBA_PRZED_KAMIENNA GŁOWA	
66	STRZELNO_GLEBA_PO_KAMIENNA GŁOWA	
67	STRZELNO_GLEBA_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	
68	STRZELNO_GLEBA_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	
69	STRZELNO_GLEBA_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	24,0
70	STRZELNO_GLEBA_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	
71	STRZELNO_GLEBA_LIŚĆ_KAMIENNA GŁOWA	
72	STRZELNO_GLEBA_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
73	STRZELNO_GLEBA_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
74	STRZELNO_GLEBA_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	24,0
75	STRZELNO_GLEBA_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
76	STRZELNO_GLEBA_GŁĄB_KAMIENNA GŁOWA	
77	STRZELNO_GLEBA_PRZED_TUCANA	
78	STRZELNO_GLEBA_PO_TUCANA	86,5
79	STRZELNO_LIŚĆ_TUCANA	
80	STRZELNO_LIŚĆ_TUCANA	
81	STRZELNO_LIŚĆ_TUCANA	24,1
82	STRZELNO_LIŚĆ_TUCANA	
83	STRZELNO_LIŚĆ_TUCANA	
84	STRZELNO_GŁĄB_TUCANA	
85	STRZELNO_GŁĄB_TUCANA	
86	STRZELNO_GŁĄB_TUCANA	37,4
87	STRZELNO_GŁĄB_TUCANA	
88	STRZELNO_GŁĄB_TUCANA	
89	SOSNOWIEC_GLEBA_KONTROLA	
90	SOSNOWIEC_GLEBA_PRZED_MILOWICE_KAMIENNA GŁOWA	
91	SOSNOWIEC_GLEBA_PO_MILOWICE_KAMIENNA GŁOWA	491
92	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MILOWICE_KAMIENNA GŁOWA	
93	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MILOWICE_KAMIENNA GŁOWA	
94	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MILOWICE_KAMIENNA GŁOWA	68,0
95	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MILOWICE_KAMIENNA GŁOWA	
96	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MILOWICE_KAMIENNA GŁOWA	
97	SOSNOWIEC_GŁĄB_MILOWICE_KAMIENNA GŁOWA	

98	SOSNOWIEC_GŁĄB_MILOWICE_KAMIENNA_GŁOWA	64,5
99	SOSNOWIEC_GŁĄB_MILOWICE_KAMIENNA_GŁOWA	
100	SOSNOWIEC_GŁĄB_MILOWICE_KAMIENNA_GŁOWA	
101	SOSNOWIEC_GŁĄB_MILOWICE_KAMIENNA_GŁOWA	
102	SOSNOWIEC_GLEBA_PRZED_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
103	SOSNOWIEC_GLEBA_PO_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	743
104	SOSNOWIEC_LIŚĆ_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	60,1
105	SOSNOWIEC_LIŚĆ_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
106	SOSNOWIEC_LIŚĆ_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
107	SOSNOWIEC_LIŚĆ_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
108	SOSNOWIEC_LIŚĆ_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
109	SOSNOWIEC_GŁĄB_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	57,2
110	SOSNOWIEC_GŁĄB_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
111	SOSNOWIEC_GŁĄB_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
112	SOSNOWIEC_GŁĄB_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
113	SOSNOWIEC_GŁĄB_SIEMIONA_KAMIENNA_GŁOWA	
114	SOSNOWIEC_GLEBA_PRZED_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	
115	SOSNOWIEC_GLEBA_PO_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	319
116	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	45,9
117	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	
118	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	
119	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	
120	SOSNOWIEC_LIŚĆ_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	
121	SOSNOWIEC_GŁĄB_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	38,7
122	SOSNOWIEC_GŁĄB_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	
123	SOSNOWIEC_GŁĄB_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	
124	SOSNOWIEC_GŁĄB_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	
125	SOSNOWIEC_GŁĄB_MACZKI_KAMIENNA_GŁOWA	

BRAK PRÓBK

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE

$\pm U$	Cd	$\pm U$	Pb	$\pm U$	Cu	$\pm U$
	mg/kg	Cd	mg/kg	Pb	mg/kg	Cu
1,8	0,256	0,031	<LOD		16,4	2,7
1,2	0,0710	0,0023			2,46	0,39
1,7	0,050	0,011			4,62	0,78
1,9	0,397	0,059	<LOD		9,7	1,7
1,7	0,0725	0,0068			3,6	1,1
1,6	0,0807	0,0068			2,51	0,61
1,5	0,290	0,029	<LOD		8,1	1,5
1,3	0,0638	0,0027			3,62	0,26
1,5	0,0838	0,0074			10,51	0,44
1,4	0,316	0,048	<LOD		8,1	1,4
1,5	0,065	0,006			2,99	0,26

1,6	0,0692	0,0061		2,67	0,37
3,9	0,224	0,023		52	11
1,5	0,0500	0,0034		3,34	0,42
1,3	<LOD		<LOD	2,77	0,30
2,7	0,110	0,024		32,2	6,4
1,5	0,0351	0,0047		2,48	0,30
			<LOD		
1,9	0,018	0,001		2,30	0,37
2,6	0,192	0,024		14,3	2,4
1,5	0,0351	0,0047		2,48	0,30
			<LOD		
1,5	0,031	0,011		5,30	0,45
18	1,53	0,28		18,4	3,2
1,6	0,156	0,0		2,8	0,3
			<LOD		

2,2	0,144	0,016		3,59	0,92
18	2,01	0,27		28,7	5,7
1,8	0,1263	0,0055	<LOD	3,9	0,5
1,5	0,111	0,012		2,5	0,3
16	1,24	0,16		36,6	7,4
1,6	0,12	0,0066	<LOD	2,90	0,33
1,8	0,100	0,011		2,50	0,86

Hg	±U
mg/kg	Hg
0,0884	0,0077
<LOD	
0,0288	0,0020
<LOD	
0,0182	0,0021
<LOD	
0,0164	0,0017
<LOD	

0,0272	0,0021
<LOD	
0,0717	0,0083
<LOD	
0,0453	0,0028
<LOD	
0,094	0,011
<LOD	

0,0474	0,0041
<LOD	
0,0610	0,0073
<LOD	

