

Metody wykorzystywane w remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią Methods used for remediation of soil contaminated with mercury

Elżbieta Rolka, Radosław Szostek

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Chemii Środowiska
ul. Plac Łódzki 4, 10–727 Olsztyn e-mail: elzbieta.rolka@uwm.edu.pl

ROLKA E., SZOSTEK R. 2016. *Metody wykorzystywane w remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią*. [W] *Rtęć w środowisku: identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka*. red. Lucyna Falkowska, Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego: 151-159.

Redakcja:
Lucyna Falkowska

Projekt okładki:
Gabriela Gic-Grusza

Skład systemem $\text{\LaTeX}$:
Gabriela Gic-Grusza

Recenzenci:

Dr hab. Magdalena Bełdowska, Prof. dr hab. Izabela Bojakowska, Prof. dr hab. Jerzy Boletek,
Prof. dr hab. Lucyna Falkowska, Prof. dr hab. Janusz Gotaś, Prof. dr hab. Stanisław Hławiczka,
Prof. dr hab. Elżbieta Kalisińska, Prof. dr hab. inż. Józef Pacyna, Dr Dominika Saniewska,
Prof. dr hab. Jerzy Siepak, Dr inż. Marta Staniszeńska, Prof. dr hab. Piotr Szefer,
Prof. dr hab. inż. Waldemar Wardencki, Prof. dr hab. Lidia Wolska

Publikacja dofinansowana przez Dziekana Wydziału Oceanografii i Geografii

© Copyright by Uniwersytet Gdański
Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego

ISBN 978-83-7865-407-0

Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego
ul. Armii Krajowej 119/121, 81-824 Sopot
tel./fax 58 523 11 37, tel. 725 991 206
<http://wyd.ug.gda.pl>, <http://kiw.ug.edu.pl>

Spis treści

I	Atmosfera, wody śródlądowe i morskie	9
	Spalanie węgla jako źródło emisji rtęci do środowiska	11
	<i>M. Marczak, P. Burmistrz, K. Kogut</i>	
	Występowanie i rozprzestrzenianie rtęci w pyłach PM10 ze składowiska odpadów wydobywczych w Pszowie	17
	<i>K. Bojarska, Z. Bzowski, A. Dawidowski, K. Kadlewicz</i>	
	Charakterystyka źródeł oraz wielkości emisji rtęci do powietrza oraz uwalniania rtęci do gleb z użytkowania produktów zawierających Hg	25
	<i>B. Nowak, M. Cenowski</i>	
	Zlewnie rzek – niekontrolowane źródło rtęci w południowym Bałtyku	33
	<i>D. Saniewska</i>	
	Kierunek zmian w obiegu rtęci w strefie brzegowej południowego Bałtyku na tle anomalii pogodowych	39
	<i>M. Bełdowska</i>	
II	Gleby, osady jeziorne, rzeczne i morskie	43
	Wpływ stopnia uprzemysłowienia zlewni Kamiennej i Bzury na zróżnicowanie zawartości rtęci w osadach rzecznych	45
	<i>I. Bojakowska, A. Gabryś-Godlewska, O. Kozłowska</i>	
	Rtęć w powierzchniowej warstwie osadów w ujściu Wisły	53
	<i>L. Łęczyński, G. Kusza, Z. Kłostowska, P. Hulisz, T. Ossowski, A. Kubowicz-Grajewska, D. Zarzeczańska, T. Figiel</i>	
	Potencjał Metylacyjny jako miara biodostępności rtęci w osadach dennych	59
	<i>J. Bełdowski, M. Miotk, J. Pempkowiak</i>	
	Zróżnicowanie stężenia rtęci w glebach leśnych zachodniej części Pienińskiego Parku Narodowego	65
	<i>M. Jaworska, R. Mazurek, T. Zaleski, M. Gąsiorek, P. Zadrozny, A. Jóźefowska, B. Kajdas, A. Baran</i>	
III	Oddziaływanie rtęci na organizmy różnych poziomów troficznych	71
	Rtęć i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w ptłuchach mew srebrzystych (<i>Larus argentatus</i>) ze strefy brzegowej nad Zatoką Gdańską	73
	<i>L. Falkowska, A. Grajewska, M. Staniszevska, I. Nehring, E. Szumito-Pilarska, D. Saniewska</i>	
	Rtęć w fitoplanktonie Zatoki Puckiej	83
	<i>J. Kobos, M. Bełdowska</i>	
	Pochodne fenolu i rtęć w łożysku bałtyckiej foki szarej (<i>Halichoerus grypus</i>)	91
	<i>I. Nehring, A. Grajewska, M. Staniszevska, L. Falkowska, I. Pawliczka</i>	
	Czynniki determinujące stężenie rtęci całkowitej i węgla organicznego w kurzu domowym mieszkańców Trójmiasta i okolic	99
	<i>K. Wiśniewska, A. Lewandowska, A. Witkowska</i>	
	Rtęć i inne metale ciężkie w kosmetykach pochodzenia naturalnego	111
	<i>K. Kędziora, M. Guzowska, W. Wasiak</i>	
	Rtęć i inne metale ciężkie w częściach jadalnych owoców orzecha włoskiego i krzewu leszczyny	117
	<i>M. Guć, J. Dolna, W. Wasiak</i>	
IV	Problemy metodyczne i technologiczne	123
	Emisja rtęci w świetle nowych konkluzji Najlepszych Dostępnych Technik (BAT)	125
	<i>M. Czaplicka</i>	
	Analiza przepływu substancji (SFA) jako narzędzie do identyfikacji głównych problemów zanieczyszczenia rtęcią w Polsce	129
	<i>D. Panasiuk</i>	
	Zastosowanie wspomaganą fitostabilizacji w ograniczeniu uwalniania się rtęci z zanieczyszczonej gleby – badania eksperymentalne	135
	<i>D. Cisek, M. Pogrzeba, J. Krzyżak, B. Nowak</i>	
	Fitoremediacja gleb zanieczyszczonych rtęcią – możliwości, ograniczenia, ryzyko	143
	<i>M. Pogrzeba, J. Krzyżak, D. Cisek</i>	
	Metody wykorzystywane w remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią	151
	<i>E. Rolka, R. Szostek</i>	
	Alokacja związków rtęci w procesie technologicznym zakładu przeróbki węgla kamiennego	161
	<i>A. Michalska, T. Antoszczyszyn</i>	

Coraz silniejszy związek pomiędzy nauką i techniką, jaki dokonuje się w codziennym życiu, zawdzięczamy postępowi w poznawaniu świata. Dostajemy do ręki coraz doskonalsze, bardziej precyzyjne narzędzia badawcze i coraz bardziej jesteśmy świadomi wyzwań stawianych nauce. Wysitek ludzi nauki bardzo trafnie określił Leon Lederman, który za badania nad cząstkami elementarnymi otrzymał Nagrodę Nobla.

... nauka potrzebuje zarówno wielkich architektów, jak i prostych wyrobników. Znajdują się wśród nas ludzie o potężnych umysłach, inni zaś są tylko niesłychanie bystrzy. Są tacy, którzy mają magiczne ręce, niesamowitą intuicję i tę najważniejszą ze wszystkich cech naukowca: szczęście. Jeśli cokolwiek tyczy to zbiorowisko ludzkie, które zwiemy naukowcami, to jest to duma i pieczołowitość z jaką każdy z nas wnosi swój wkład w budowę gmachu nauki. Może to być jedna cegła starannie wpasowana w odpowiednie miejsce albo wspaniałe nadproże (by w pełni wykorzystać metaforę) zwieńczające kolumny wzniesione przez wielkich mistrzów. Budujemy z zachwytem, ale i z dużą domieszką sceptycyzmu, kierując się tym, co zastaliśmy. Wnosimy całą naszą ludzką różnorodność, podchodzimy do tego zadania ze wszystkich stron, każdy z własnym bagażem kulturowym i językowym, ale w jakiś sposób natychmiast udaje nam się nawiązać nić porozumienia i wczuć w nastrój budowy Wieży Wiedzy.

Do rąk czytelnika oddaję kolejny, czwarty już tom monografii poświęconej rtęci w środowisku, wierząc że jest to cegła dobrze wpasowana w Wieżę Wiedzy. Do jej powstania przyczynili się zespoły naukowe z polskich uczelni i instytutów badawczych, dzieląc się wynikami doświadczeń, prezentując swoje najnowsze osiągnięcia i wskazując kierunki dalszych poszukiwań.

Gdynia, maj 2016

Prof. dr hab. Lucyna Falkowska

Metody wykorzystywane w remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią

Methods used for remediation of soil contaminated with mercury

Elżbieta Rolka, Radostaw Szostek

Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, Katedra Chemii Środowiska
Ul. Plac Łódzki 4, 10-727 Olsztyn e-mail: elzbieta.rolka@uwm.edu.pl

Streszczenie

Zdolność rtęci do reemisji i jej ustawiczny obieg w środowisku przyrodniczym stwarza ciągle realne zagrożenie zanieczyszczenia gleb tym ksenobiotykiem. Najbardziej narażone na depozycję rtęci są gleby położone w okolicach zakładów wydobywco-przerobczych węgla i rud metali, instalacji spalania węgla, rafinerii i zakładów przemysłowych wykorzystujących związki rtęci. Zgodnie z ustawą z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, gleby zanieczyszczone powinny poddawać się remediacji pod pojęciem, którym rozumie się m.in. działania mające na celu usunięcie lub zmniejszenie ilości substancji powodującej ryzyko, ale zarazem ich monitoring oraz ograniczanie rozprzestrzeniania się. Obecnie rozważa się zazwyczaj dwie strategie remediacji gleb. Jedna polega na całkowitym lub częściowym oczyszczeniu, połączonym z czasowym zwiększeniem mobilności pierwiastka w glebie. Druga oparta jest natomiast na immobilizacji ksenobiotyku, tak aby nie mógł migrować do innych komponentów środowiska i stał się niedostępny dla roślin. Obecnie znanych jest wiele metod remediacji gleb, m.in.: fizyczne, chemiczne, termiczne i biologiczne. Metody związane z ekstrakcją, odmywaniem czy też termiczną obróbką w celu oczyszczenia gruntu z rtęci należą do bardzo efektywnych, ale wiążą się zazwyczaj z usunięciem skażonej warstwy gleby i transportem na miejsce przeprowadzenia zabiegów, co znacznie podwyższa koszty ich wykonania. Ponadto metody te niszczą strukturę gleb i ich biologiczną aktywność, a dodatkowo generują dużą ilość odpadów. Z kolei metody polegające na immobilizacji ksenobiotyku w glebie działają tylko przez pewien czas i wymagają ciągłego monitoringu. Najbardziej przyjazne dla środowiska glebowego i znacznie mniej kosztowne są metody biologiczne oparte na wykorzystaniu mikroorganizmów (bioremediacja) i roślin wyższych (fitoremediacja) jako remediatorów. Szczególnie korzystna wydaje się być technika fitoekstrakcji, w której rośliny oczyszczają glebę z nadmiaru Hg, zapobiegają jej dalszemu przemieszczaniu się z miejsca skażenia i dodatkowo zapobiegają erozji oczyszczanego terenu. Jednak w metodach fitoekstrakcyjnych problem stanowi pozyskana zanieczyszczona biomasa roślinna, dobór odpowiedniego gatunku, odpornego na rodzaj i stopień skażenia, jak również stosunkowo długi czas potrzebny do całkowitego oczyszczenia gleb. Jednak wybierając odpowiednią metodę remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią musimy wziąć pod uwagę nie tylko skuteczność metody, ale też stopień skażenia, położenie terenu oraz jego obecny i planowany sposób użytkowania.

Słowa kluczowe: rtęć, zanieczyszczona gleba, remediacja.

Abstract

Mercury reemission and constant cycling in the natural environment pose a real, ongoing threat of contaminated soil with this xenobiotic element. Soils which are most severely exposed to the risk of mercury pollution are the ones lying in the nearest proximity to plants extracting and processing coal and metal ores, coal combustion plants, crude oil refineries and other industrial plants which use mercury compounds. Pursuant to the Act of 27 April 2001 on the Environment Protection, contaminated soils must be submitted to remediation, in the sense of removing or diminishing amounts of the risk substance as well as monitoring and restricting further migration of this substance. Two soil remediation strategies are currently taken into account. One involves complete or partial cleansing of soil in conjunction with temporarily increased mobility of a pollutant in soil. The other strategy is based on the immobilisation of a xenobiotic in soil so that it becomes unable to migrate to other compartments of the environment and is inaccessible to plants. There are numerous soil remediation methods available, including physical, chemical, thermal and biological ones. Methods which include extraction, leaching or thermal processing are the most effective ones, but they most often necessitate the removal of a contaminated layer of soil and its transport to a site where remediation treatments are performed, which considerably raises the cost. Besides, these methods damage the structure of soils and soil biological activity. In addition, they generate large amounts of waste. In turn, methods which immobilise the xenobiotic substance in soil produce only short-lasting effects and require constant monitoring. The most eco-friendly and far less expensive are biological methods, in which either microorganisms (bioremediation) or higher plants (phytoremediation) are employed. Phytoextraction seems to be a particularly promising approach. In phytoremediation, plants remove excess amounts of the pollutant from the contaminated site and prevent soil erosion at the site where they are applied. However, a disadvantage of phytoremediation methods is the relatively long time needed to complete remediation of soils polluted with mercury. Finally, when making a decision about which remediation techniques to use, we should consider both the effectiveness of all available methods and the degree of contaminated soil, location of the contaminated area as well as the current and planned use of the land, as envisaged by the binding legal regulations.

Key words: mercury, contaminated soil, remediation.

1. Wprowadzenie

Gleba jako zewnętrzna – powierzchniowa część litosfery w ogromnym stopniu narażona jest na emisję zanieczyszczeń i degradację (Smolińska, 2010), a jako element najbardziej statyczny, w odróżnieniu od wód i powietrza, potrzebuje najwięcej czasu do samooczyszczenia. Wśród zanieczyszczeń, uwalnianych na drodze naturalnych procesów oraz działalności antropogenicznej, które mogą prowadzić do degradacji gleb wymieniana jest rtęć (Gworek i Rateńska, 2009; Mierek-Adamska i in., 2009; Smolińska, 2010; Luo i in., 2009). Rtęć stwarza niebezpieczeństwo nie tylko dla elementów środowiska przyrodniczego ale również dla organizmów żywych. Ksenobiotyk ten charakteryzuje się wysoką toksycznością i trwałością oraz tendencją do bioakumulacji w łańcuchu troficznym (Directive 2006/11/EC).

Sama rtęć jak i jej związki mogą wpływać na obniżenie aktywności biologicznej gleb. Należy zaznaczyć, że Hg zawarta w postaci pary w powietrzu glebowym może przechodzić do atmosfery. Ponadto metal ten w glebie jest łatwo rozpuszczalny i może migrować w głąb profilu, co zagraża wodom podziemnym. Pary rtęci są również łatwo sorbowane przez substancję organiczną i minerały ilaste co potęguje kumulację tego ksenobiotyku w glebach a tym samym ogranicza migrację Hg pomimo jej lotności i łatwego przemieszczania z wodą. Stopniowy wzrost zawartości rtęci obserwowany jest szczególnie w powierzchniowych poziomach gleb (Smolińska, 2010), na co wskazuje również istotna korelacja pomiędzy zawartością Hg a ilością substancji organicznej (Pisarek i Głowacki, 2011). Według Sarkara i in. (2000) sorpcja Hg w glebach o bardzo małej zawartości materii organicznej zależy głównie od składu mineralogicznego. Wg. Renneberga i Dudas (2001) sorpcja Hg zachodzi najsilniej na minerałach glinu. Na postać Hg występującą w glebie mają również wpływ warunki oksydacyjno-redukcyjne. Jednak każda forma rtęci zawarta w glebie może stać się przyswajalna dla roślin w wyniku mikrobiologicznej lub chemicznej metylacji tego pierwiastka (Smolińska, 2010).

Według Rozporządzenia Ministra Środowiska z 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi (Dz. U. Nr 165, Poz. 1359) glebę lub ziemię uważa się za zanieczyszczoną rtęcią, jeśli jej zawartość przekracza: 0,5 mg na terenach pod ochroną, 2–10 mg na terenach rolniczych, leśnych, zabudowanych i zurbanizowanych oraz 4–50 mg Hg·kg⁻¹ s.m. gleby na terenach przemysłowych i komunikacyjnych. Nadmiar rtęci w glebach stwierdzany jest szczególnie w okolicach zakładów wydobywco-przerobczych węgla i rud metali, instalacji spalania węgla, rafinerii i zakładów przemysłowych wykorzystujących związki Hg (Kłojzy-Karczmarczyk i Mazurek, 2007).

W myśl ustawy z dnia 27 kwietnia 2001 r. – Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2013 r. poz. 1232, z późn. zm.) pod pojęciem remediacji rozumie się „podanie gleby, ziemi i wód gruntowych działaniom mającym na celu usunięcie lub zmniejszenie ilości substancji powodującej ryzyko, ich kontrolowanie oraz ograniczenie rozprzestrzeniania się, tak aby teren zanieczyszczony

przestał stwarzać zagrożenie dla zdrowia ludzi lub stanu środowiska, z uwzględnieniem obecnego i, o ile jest to możliwe, planowanego w przyszłości sposobu użytkowania terenu”. Ponadto według powyższej ustawy remediacja może polegać również na samooczyszczaniu, przez które rozumie się „biologiczne, chemiczne i fizyczne procesy, których skutkiem jest ograniczenie ilości, ładunku, stężenia, toksyczności, dostępności oraz rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w glebie, ziemi i wodach, przebiegające samoistnie, bez ingerencji człowieka, ale których przebieg może być przez człowieka wspomagany”. Według prawa jeśli zawartość metali w glebie przekracza standardy jakości gleb i ziem, zabiegiem, który należy przeprowadzić powinno być usunięcie ich ponadnormalnych ilości (Karczewska i Kabała, 2010). Podczas remediacji terenów zanieczyszczonych metalami ciężkimi stosuje się dwie odmienne strategie. Pierwsza z nich polega na immobilizacji tych pierwiastków w glebie, czyli przekształceniu ich w związki nierozpuszczalne lub trudno rozpuszczalne w wodzie, przez co stają się one niedostępne dla roślin i nie mogą migrować w głąb profilu glebowego (Dermont i in., 2008). Druga metoda ma na celu zwiększenie mobilizacji metali, co ułatwia ich usunięcie z gruntu (Paraszkiewicz i Długoński, 2007). Remediację gleb możemy również przeprowadzać w miejscu zanieczyszczenia (in situ) oraz poza miejscem skażonego terenu (ex situ) zależne jest to od doboru metody i procesu na jakim się ona opiera (Karczewska, 2005). Wśród metod remediacji gleb najczęściej wyróżnia się metody: fizyczne, chemiczne, termiczne i biologiczne. W grupie metod fizycznych można wymienić: ekstrakcję i sortowanie, wśród chemicznych: odmywanie, dehalogenację, ekstrakcję, hydrolizę, utlenianie-redukcję i stabilizację (sorpcję, regulację pH), wśród termicznych: desorpcję termiczną, zeszklenie i spalanie, a wśród metod biologicznych: bioremediację i fitoremediację (Wang i in., 2012; Xu i in., 2015).

2. Metody fizyczne

Metody fizyczne od dawna już są stosowane na szeroką skalę a ponadto dają możliwość usunięcia lub unieszkodliwienia szerokiego spektrum zanieczyszczeń, w tym również metali ciężkich, m.in. rtęci. Do grupy metod fizycznych zaliczamy te, które nie zmieniają fizykochemicznych właściwości zanieczyszczeń nagromadzonych w glebie. Techniki wykorzystywane w metodach fizycznych są najbardziej zróżnicowane. Metody fizyczne obejmują proste metody inżynierskie, polegające na wydobyciu i składowaniu zanieczyszczonej gleby, jak również bardziej skomplikowane metody procesowe, w których stosuje się techniki izolacji z wykorzystaniem barier półprzepuszczalnych i nieprzepuszczalnych. **Technika polegająca na izolacji zanieczyszczonego terenu** poprzez zastosowanie systemu ścianek szczelnych jest procesem pozwalającym oczyścić glebę z rtęci. Technika ta opiera się na zastosowaniu systemu ścianek szczelnych (barier pionowych lub poziomych), na które składają się substancje umieszczone pod powierzchnią gruntu, zapobiegające migracji rtęci oraz innych zanieczyszczeń z obszaru ska-

żonego. Zasada tej techniki polega na umieszczeniu bariery prostopadle do kierunku przemieszczania się zanieczyszczonych wód gruntowych. Zabieg ten umożliwia swobodny przepływ wody przez barierę, oraz zatrzymanie w niej rozpuszczonych zanieczyszczeń, które muszą być następnie unieszkodliwione np. poprzez ich immobilizację. Wśród stosowanych barier wyróżnia się m.in. bariery wytrącające, sorpcyjne, biologiczne lub bariery oparte na procesie redoks (Smolińska, 2010).

Jako inny przykład metody fizycznej możemy podać **elektrooczyszczanie**, które polega na wykorzystaniu zjawiska migracji metali w polu elektrycznym wytworzonym w oczyszczanej glebie. Elektrody wykorzystywane podczas zabiegu wprowadza się do gruntu tak, aby teren zanieczyszczony znajdował się pomiędzy nimi. Metale pod wpływem pola elektromagnetycznego przemieszczają się w kierunku odpowiednich elektrod, gromadząc się w nich. Następnie razem z nimi mogą być bezpiecznie usuwane z gleby. Metodę tę możemy przeprowadzić zarówno in situ jak i ex situ (Karczewska i Kabała, 2010), a jej efektywność zależy m.in. od odczynu gleby (Smolińska, 2010). Niektórzy metodę tę łączą z chemicznymi zabiegami, polegającymi na zmianie odczynu w kierunku kwaśnego, przy którym metale ciężkie znacznie łatwiej i szybciej przechodzą do form wolnych kationów, co poprawia efektywność wydzielania ich na powierzchni elektrod. Ten elektrochemiczny zabieg daje możliwość oczyszczenia gleb bogatych we frakcje ilaste, jednak jest procesem obciążającym środowisko (Karczewska i Kabała, 2010). Badania nad skutecznością wykorzystania tej metody w remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią przeprowadzili Hansen i in. (1997). Zawartość rtęci w glebie wyjściowej tj. przed rozpoczęciem eksperymentu wynosiła $685 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby natomiast po zakończonym procesie elektrooczyszczania zawartość rtęci obniżyła się o 23% i wynosiła $520 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby. Zdaniem Thöming i in. (2000) oczyszczanie gleb zanieczyszczonych rtęcią poprzez elektrooczyszczanie jest procesem mało skutecznym i w celu zwiększenia efektywności tego procesu proponuje wprowadzenie do gleby dodatkowego reagenta w postaci NaCl. Z kolei García-Rubio i in. (2011) proponują wprowadzenie do gleby jodku potasu (KI) w celu zwiększenia mobilności rtęci pomiędzy elektrodami. Badania przeprowadzone w Kolumbii przez Suèr i Lifvergren (2003) wykazały, iż zarówno NaCl jak i KI wprowadzone do gleby w obrębie elektrod przyczyniają się do zwiększenia wydajności procesu elektrooczyszczania, przy czym autorzy wskazują jednocześnie, że lepsze rezultaty uzyskano po wprowadzeniu do gleby jodku potasu. Z badań Cox i in. (1996) wynika, iż aplikacja do gleby jodu (I_2) w okolicach katody umieszczonej w glebie pozwala na usunięcie 99% rtęci zawartej w podłożu. Potwierdzeniem korzystnego wpływu aplikacji do gleby I_2 w celu wspomagania procesu przemieszczania się rtęci pomiędzy elektrodami mogą stanowić badania Shen i Zhanga (2009), które wykazały ok. 90% obniżenie zawartości tego ksenobiotyku w glebie pochodzącej z terenu kopalni rudy rtęci w Chinach.

Metody fizyczne zazwyczaj możemy przeprowadzić zarówno in situ jak i ex situ. Jednak metody te, pomimo

wielu zalet, wśród których możemy wymienić krótki czas oczyszczania terenu mają też swoje ograniczenia, do których zaliczamy wysokie koszty (Karczewska, 2005; Smolińska, 2010) i wytwarzanie dużej ilości odpadów wymagających odpowiedniej utylizacji (Smolińska, 2010). Ponadto wątpliwości co do celowości zastosowania tych metod budzi fakt radykalnej ingerencji we właściwości gleb, polegającej na niszczeniu w nich życia biologicznego, którego odtworzenie wymaga długotrwałego stosowania metod biologicznej rekultywacji (Karczewska i Kabała 2010).

3. Metody chemiczne

Metody chemiczne polegają na degradacji zanieczyszczeń nagromadzonych w oczyszczanej glebie lub zmianie ich właściwości fizykochemicznych w celu zmniejszenia zagrożeń środowiskowych. Metody chemiczne charakteryzują się szerokim zakresem stosowania, zarówno ze względu na typ i rodzaj zanieczyszczenia, a ponadto są stosunkowo efektywne. Jednak są również bardzo kosztowne i generują duże ilości odpadów a zarazem przysparzają trudności w prowadzeniu i kontrolowaniu procesów in situ (Smolińska, 2010). Do metod chemicznych, które dają możliwość oczyszczania gleb z rtęci można z pewnością wymienić odmywanie (Mulligan i in., 2001; Buczkowski i in., 2002; Smolińska, 2010), przemywanie (Buczkowski i in., 2002; Smolińska, 2010) oraz stabilizację inaczej zwaną solidifikacją (Mulligan i in., 2001; Smolińska, 2010).

Odmywanie polega na usuwaniu rtęci z gleby za pomocą wymieszania jej z różnymi ekstrahentami. Proces przeprowadza się w specjalnych instalacjach, co związane jest z wydobyciem zanieczyszczonej gleby i transportem na miejsce zabiegu. Odmywanie można przeprowadzać na dwa sposoby: poprzez odseparowanie drobnych cząstek z zasorbowanym ksenobiotykiem w strumieniu rozpuszczalnika, którym jest najczęściej woda lub roztwory soli nieorganicznej wapnia lub magnezu lub też poprzez ługowanie zanieczyszczeń. W procesie ługowania metal jest desorbowany z glebowego kompleksu sorpcyjnego przez czynnik ługujący i wraz z roztworem usuwany z układu (Mulligan i in., 2001; Buczkowski i in., 2002). Jako ekstrahenty stosowane są kwasy mineralne, związki chelatujące oraz ich sole (Dermont i in., 2008; Smolińska, 2010). Odmywanie jest procesem bardzo szybkim i efektywnym, dającym możliwość prawie całkowitego usunięcia zanieczyszczeń z gleby. Z drugiej strony metoda generuje dużą ilość odpadów stałych i ciekłych, które wymagają odpowiedniego zagospodarowania a ponadto charakteryzuje się dużym stopniem inwazyjności w stosunku do środowiska. Ponadto transport zanieczyszczonej gleby wpływa na znaczny wzrost kosztów tego zabiegu (Mulligan i in., 2001; Buczkowski i in., 2002; Dermont i in., 2008).

Przemywanie inaczej zwane wymywaniem jest to proces w którym woda wraz z substancjami zwiększającymi rozpuszczalność metalu wprowadzana jest do gleby za pomocą systemu deszczowego lub studni zasilających. Jako substancje zwiększające rozpuszczalność stosowane są najczęściej organiczne związki kompleksujące (Mout-satsou i in., 2006). Metoda może być przeprowadzana

in situ. Jednak stosując oczyszczanie gleby na miejscu skażenia należy w pierwszej kolejności oddzielić zanieczyszczony teren przegradami, dochodzącymi aż do warstwy nieprzepuszczalnej. Zastosowane przegrody chronią wody gruntowe i obszary niezanieczyszczone przed skażeniem (Kociotek-Balawejder i Stanisławska, 2012). W metodzie tej wprowadza się do gruntu wodę z odczynnikiem podwyższającym rozpuszczalność metali w glebie. Mogą tu być wykorzystane rozcieńczone kwasy mineralne (np. HNO_3 lub HCl) lub organiczne (np. kwas octowy), lub odczynnik kompleksujący (np. EDTA lub DTPA). Woda wraz z odczynnikiem po przesączeniu się przez warstwę zanieczyszczonej gleby i wymyciu metalu zostaje odpompowana i oczyszczona na powierzchni. Odczynnik kompleksujący może być oczyszczony i użyty ponownie (Karczewska, 2012). Istotne w tej metodzie jest prowadzenie monitoringu wód i obszarów graniczących z zanieczyszczonym terenem. Metodę tę można stosować również ex situ. W tym wypadku należy zdjąć zanieczyszczoną warstwę gleby i poddać ją mieszaniu wraz z odczynnikiem, a następnie wytrząsaniu. Na końcu należy oddzielić roztwór, oczyścić go i zostawić do ponownego użycia (Kociotek-Balawejder i Stanisławska, 2012). Metoda wymywania jest stosunkowo mało inwazyjna w stosunku do oczyszczanej gleby i środowiska, jednak prowadzi do wytwarzania dużej ilości odpadów ciekłych i półciekłych oraz generuje wysokie koszty (Moutsatsou i in., 2006).

Chemiczne utlenianie i redukcja to metoda, którą możemy przeprowadzać zarówno in situ jak i ex situ. Polega na dodaniu do gleby odczynników utleniających oraz redukujących, w wyniku czego dochodzi do przekształcenia form toksycznych w formy mniej toksyczne. Metoda ta jednak pomimo szerokiego wachlarza zastosowań charakteryzuje się dużą inwazyjnością w stosunku do oczyszczanej gleby (Buczkowski i in., 2002).

Metodą chemiczną cieszącą się największym zainteresowaniem jest **solidyfikacja** inaczej zwana stabilizacją czy sorpcją. Metoda ta polega na modyfikacji właściwości gleby, zwłaszcza odczynu i pojemności sorpcyjnej. W celu zmniejszenia mobilności metali w glebie dodaje się substancje o bardzo dużej pojemności sorpcyjnej lub też utrzymuje się odczyn gleby na poziomie obojętnego (Mulligan i in., 2001). W badaniach Rolki i in. (2013) w wyniku stabilizacji odczynu poprzez wapnowanie gleby zanieczyszczonej rtęcią obserwowano 33% obniżenie średniej zawartości Hg w nadziemnej masie łubinu żółtego. Natomiast na skutek aplikacji itu i węgla drzewnego, obniżenie zawartości Hg w roślinach łubinu wynosiło odpowiednio 40 i 45%. Ponadto stosowanie wspomnianych dodatków w formie wapna, itu i węgla drzewnego zmniejszyło ujemne oddziaływanie rtęci na plon masy nadziemnej roślin łubinu wywołane nadmiarem rtęci w glebie. Na istotną rolę odczynu gleby wskazują również badania Heramana i in. (2001) z wulpią mysz ogon (Vulpia myuros L.), w których po zastosowaniu wapna w formie CaCO_3 wykazano obniżenie zawartości rtęci o 50% w stosunku do obiektów niewapnowanych. Podobne wyniki uzyskał Ciećko i in. (2007) w doświadczeniu z kukurydzą, w którym obserwowano mniejsze spadki plonu wywołane obecnością nadmiaru rtęci w glebie w serii z wapnowaniem

gleby. Z kolei Restrepo-Sanchez i in. (2015) po zastosowaniu kompostu mającego na celu immobilizację rtęci w glebie zanieczyszczonej $17 \text{ mg Hg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. gleby wykazali 39% obniżenie zawartości tego pierwiastka w roślinach fasoli zwykłej (*Phaseolus vulgaris* L.). Badania przeprowadzone przez Piao i Bishop (2006) z wykorzystaniem siarki w celu immobilizacji rtęci w podłożu wykazały ponad 98% skuteczność takiego zabiegu. Zdaniem autorów tak znaczące obniżenie rtęci w badanym materiale wynika z faktu, iż rtęć wchodzi w reakcję z siarką tworząc trudno rozpuszczalny związek jakim jest HgS . Kot i in. (2007) wykonali doświadczenie wazonowe, którego celem było oszacowanie wpływu siarki koloidalnej na ograniczenie mobilności rtęci w glebie. Wyniki analiz wykazały istotne obniżenie zawartości rozpatrywanego ksenobiotyku w tkankach owsa zwyczajnego (*Avena sativa* L.). Łodygi testowanej rośliny zawierały 7-, a liście 22-krotnie mniej rtęci w stosunku do serii bez dodatku siarki.

Metoda chemiczna oparta na inaktywowaniu metalu w glebie stosowana jest zazwyczaj tylko tymczasowo, tam, gdzie trzeba szybko zabezpieczyć zanieczyszczony teren. Zaletami tej metody jest mała inwazyjność w stosunku do oczyszczanej gleby i środowiska jak również łatwość i szybkość stosowania, a oprócz tego niskie koszty. Wadą niestety jest fakt, że w glebie cały czas pozostają unieruchomione ksenobiotyki, które pod wpływem różnych czynników mogą podlegać procesom remobilizacji. Ponadto technika ta najczęściej dotyczy tylko powierzchniowej warstwy gleby do 30–50 cm (Smolińska 2010).

4. Metody termiczne

Wśród metod remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią wymieniane są również metody termiczne, do których zdaniem Xu i in. (2015) oraz Furdyna i Kawala (1996) zalicza się **odparowanie**. Metoda ta może być stosowana zarówno in situ jak i ex situ. Jest ona dedykowana rtęci, ponieważ pierwiastek ten w odpowiednich warunkach tworzy potężne metyle. Ponadto może być zastosowana w przypadku zanieczyszczenia gleby selenem i arsenem, które również mogą tworzyć lotne związki (Karczewska, 2012). Procesy niskotemperaturowe przebiegają w temperaturze 260–360°C i polegają na odparowaniu zanieczyszczeń i ich usunięciu metodą adsorpcyjną. Z kolei termiczna likwidacja zanieczyszczeń jest procesem wysokotemperaturowym (do 1100°C) i zachodzi w piecach obrotowych lub urządzeniach ze złożem fluidalnym. Metoda ta charakteryzuje się bardzo wysoką skutecznością, jednak jest bardzo kosztowna (Furdyn i Kawala, 1996). Jest ona bardzo rzadko stosowana i większe znaczenie odgrywa w samoistnym oczyszczaniu się gleb (Karczewska, 2012). Zdaniem Navarro i in. (2009) proces usuwania rtęci z podłoża za pomocą odparowania jest najbardziej efektywny powyżej temperatury 130°C. Kucharski i in. (2005) wykazali, iż gleba zanieczyszczona rtęcią poddana procesom termicznym przez okres 10 dni i temp. 100°C zawierała 32% mniej rtęci niż przed zastosowaniem tej metody. Huang i in. (2011) odnotowali w swoich badaniach prawie całkowite usunięcie rtęci z gleby poddanej działaniu temperatury również 550°C. Potwierdzeniem

skuteczności tej metody w remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią stanowią badania Changa i Yena (2006), które wykazały ponad 95% zmniejszenie zawartości rtęci w glebie pod wpływem temperatury w wysokości 750°C. Z kolei Qu i in. (2004) odnotowali 50–90% skuteczność metody termicznej desorpcji rtęci z gleby zanieczyszczonej tym kontaminantem przy jednoczesnym minimalnym oddziaływaniu tego zabiegu na kształtowanie się zawartości poszczególnych składników odżywczych zawartych w glebie takich jak azot, fosfor czy potas.

Metodą termiczną, którą można stosować w remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią może być **zeszklenie**. Jest to proces, w którym pod wpływem wysokiej temperatury, w zakresie 1600–2000°C, następuje spopielenie zanieczyszczeń z jednoczesnym wydzielaniem produktów gazowych. Produkt w postaci popiołu zostaje stopiony a następnie bardzo szybko schłodzony, w wyniku czego uzyskuje strukturę szkła. Metoda ta jest bardzo wydajna w usuwaniu zanieczyszczeń z gleby jednak wymaga dużego zapotrzebowania na energię potrzebną do uzyskania odpowiedniej temperatury i wiąże się z koniecznością transportu gleby na miejsce przeprowadzania procesu co generuje wysokie koszty (Dermont i in., 2008). Zastosowanie tej metody w przypadku gleb zanieczyszczonych rtęcią może stanowić dość znaczne zagrożenie z uwagi na wysoką lotność tego pierwiastka.

Metody fizyczne, chemiczne i termiczne polegające na ekstrakcji rtęci z roztworu glebowego należą do metod bardzo efektywnych, jednak bardzo często wymagają specjalistycznego sprzętu, dużych nakładów finansowych a przy tym generują spore ilości niebezpiecznych odpadów wymagających specjalnych metod utylizacji. W przypadku metod chemicznych związane jest to dodatkowo z wprowadzeniem do gleby związków, które nie zawsze są ekologicznie obojętne dla środowiska. Ponadto działając szybko ingerują w środowisko glebowe, niszcząc strukturę gleby i zawarte w niej mikroorganizmy, co dodatkowo wymaga późniejszych zabiegów rekultywacyjnych związanych z odnową życia biologicznego.

5. Metody biologiczne

Ostatnio coraz większym zainteresowaniem cieszą się metody biologiczne, wykorzystujące mikroorganizmy lub rośliny wyższe, mające zdolność do degradacji, immobilizacji lub usuwania ksenobiotyków z gleby (Smolińska, 2010). Zaletami metod biologicznych jest szeroki zakres stosowania i dość znaczna efektywność, jednak mogą one być wykorzystywane w ograniczonym zakresie stężeń zanieczyszczeń, nieprzekraczających poziomu tolerowanego przez wykorzystywane organizmy.

Jedną z metod biologicznych jest **bioremediacja** – metoda łatwo dostępna z uwagi na powszechnie występujące w środowisku drobnoustroje, które dzięki matym rozmiarom mogą łatwo dotrzeć do zanieczyszczeń. W procesie bioremediacji wykorzystywane są zarówno: bakterie (w tym promieniowce), archeony oraz grzyby. Organizmy posiadają zdolność wbudowywania w swoją biomasę zanieczyszczeń a ponadto mogą przeprowadzać procesy takie jak: mineralizacja czy biotransformacja (Błaszczyk,

2007). W procesie bioremediacji pomocne mogą być enzymy wydzielane przez różne drobnoustroje. Bioremediacja przeprowadzana przy udziale enzymów nosi nazwę bioremediacji enzymatycznej i prowadzi do usunięcia toksycznych, trudno degradable związków ze środowiska, poprzez wykorzystanie potencjału katalitycznego enzymów. Wprowadzanie do skażonych gleb preparatów enzymatycznych, ma na celu wspomagać transformację niebezpiecznych związków w mniej toksyczne, a nawet całkowicie nieszkodliwe (Marchut-Mikołajczyk i in., 2013). Bioremediacja może również prowadzić do zmniejszenia mobilności metalu w stosunku do pozostałych komponentów środowiska (Błaszczyk, 2007; Dermont i in., 2008). Metoda ta choć dość efektywna, oparta na wykorzystaniu naturalnej mikroflory skażonego gruntu wymaga jednak prowadzenia monitoringu stanu skażenia (Dermont i in., 2008).

Drugą metodą bardzo obiecującą i perspektywiczną jest **fitoremediacja**, która w przyszłości może odgrywać znaczącą rolę wśród metod oczyszczania gleby i innych komponentów środowiska (Luo i in., 2006). Metodą tą zaczęto interesować się w latach 50-tych (Buczkowski i in., 2002), a stosować w latach 80-tych XX wieku (Luo i in., 2006). W metodzie tej jako remediatory gleb zanieczyszczonych wykorzystywane są rośliny wyższe, które mają za zadanie usuwać i degradować zanieczyszczenia lub przekształcać je w formy mniej szkodliwe. W procesach fitoremediacyjnych wykorzystuje się zdolność niektórych gatunków roślin do nadmiernej akumulacji metalu, przekraczającej ich potrzeby fizjologiczne i pokarmowe (Antonkiewicz i Jasiewicz, 2002) lub do unieruchamiania zanieczyszczeń w glebie (Piotrowska-Niczyporuk i Bajguz, 2013). Wykorzystywane gatunki roślin ponadto musi cechować: wysoki stopień akumulacji ksenobiotyków, szybki wzrost, duży plon biomasy, głęboki system korzeniowy, a także odporność na niesprzyjające warunki środowiskowe. Fitoremediacja cieszy się szczególnym powodzeniem na zdegradowanych terenach przemysłowych oraz na terenach okalających trasy komunikacyjne. Na terenach przemysłowych, na których występuje ogromne zanieczyszczenie pierwiastkami śladowymi, stosuje się zazwyczaj rośliny jednoroczne, tolerancyjne na wysokie stężenia ksenobiotyków oraz o wysokim plonie biomasy. Z kolei obszary wzdłuż tras komunikacyjnych obsadzone są najczęściej drzewami, ponieważ tu fitoremediacja powinna być procesem ciągłym i od początku zapobiegać akumulacji zanieczyszczeń w glebie, a także przyczyniać się do oczyszczania powietrza ze spalin samochodowych (Piotrowska-Niczyporuk i Bajguz, 2013).

Rozpatrując sposób w jaki rośliny oddziałują na zanieczyszczenia zawarte w środowisku, wyróżnia się kilka rodzajów fitoremediacji jak: fitoekstrakcja, fitostabilizacja, fitodegradacja, fitoewaporacja oraz ryzofiltracja (Ghosh i Singh, 2005; Marecik i in., 2006; Piotrowska-Niczyporuk i Bajguz, 2013; Astel i in., 2014).

Fitoekstrakcja jest jedną z technik fitoremediacji, w której rośliny pobierają ksenobiotyki z gleby a następnie translokują je do pędów i w nich akumulują (Sillanpää, Ramo, 2001; Antonkiewicz i Jasiewicz, 2002). Gatunki roślin wykorzystywane w tej technice powinny charakte-

ryzować się dużymi zdolnościami do pobierania i translokowania określonego metalu w masie nadziemnej, zdolnością wytwarzania dużej ilości biomasy, łatwą adaptacją w środowisku oraz dużą odpornością na choroby i szkodniki jak również obecność ksenobiotyku w glebie (Antonkiewicz, 2013). Proces fitoekstrakcji może być prowadzony wydajniej pod wpływem enzymów glebowych (np. α -amylazy). W badaniach Smolińskiej i Cedzyńskiej (2009b) dodatek gleby charakteryzującej się wysoką aktywnością tego enzymu do gleby zanieczyszczonej rtęcią zwiększał efektywność fitoekstrakcji Hg z podłoża przez rośliny rzeżuchy ogrodowej. Wcześniejsze badania Smolińskiej i Cedzyńskiej (2007) z tą samą rośliną wskazują również na pozytywny wpływ enzymu ureazy na zwiększenie procesu pobierania rtęci z podłoża. Fitoekstrakcja może być również wspomagana poprzez dodatek do gleby naturalnych lub syntetycznych substancji, które zwiększają możliwość pobrania metalu z gleby oraz ułatwiają przeniesienie ksenobiotyku z korzeni roślin do masy nadziemnej. W celu przeprowadzenia fitoekstrakcji wspomaganej, poprzez zbadanie terenu, należy określić dobór związku chelatującego i rośliny fitoremediującej (Smolińska, 2010). Subirés-Muñoz i in. (2011) na glebie zanieczyszczonej 1000 mg Hg·kg⁻¹ pochodzącej z terenu kopalni rudy rtęci w miasteczku Almaden w Hiszpanii wykazali, iż najskuteczniejszymi substancjami chemicznymi mogącymi być wykorzystywanymi w fitoekstrakcji gleb zanieczyszczonych tym pierwiastkiem są EDTA, jodek potasu oraz trisoiarczan sodu, których skuteczność autorzy określają na 30%. Jednocześnie związki te charakteryzują się znikomym negatywnym wpływem na właściwości fizyczne i chemiczne gleby. Wyniki badań Wang i Greger (2006) wykazały, iż zastosowanie KI przyczyniło się do wzrostu procesu fitoekstrakcji i tym samym zwiększonej translokacji rtęci do nadziemnych części wierzby wiciowej (*Salix viminalis*). Zawartość rtęci w liściach, gałązkach oraz w korzeniach rozpatrywanej rośliny wzrosła odpowiednio 5, 3 i 8-krotnie w porównaniu do obiektów bez dodatku KI. Z kolei Smolińska (2015) wykazała pozytywny wpływ aplikacji do gleby kompostu na zwiększenie translokacji rtęci do nadziemnych części roślin pieprzycy siewnej (*Lepidium sativum* L.). Ray i Selvakumar (2000) udowodnił, iż zastosowanie H₂O₂ + H₂SO₄ i Na₂S₂O₃ przyczyniło się do 87% obniżenia zawartości rtęci w glebie, z poziomu 2100 do 270 mg Hg·kg⁻¹ s.m. gleby. Mudarisna i in. (2013) wykazali, iż dodatek trisoiarczanu amonu (NH₄)₂S₂O₃ zwiększył mobilność rtęci i w konsekwencji zwiększył jej pobranie przez rośliny kukurydzy. Średnia zawartość rtęci w masie nadziemnej i w korzeniach rozpatrywanej rośliny zwiększyła się odpowiednio o 82 i 47% w porównaniu do obiektów bez dodatku tej substancji chemicznej. Podobną tendencję z wykorzystaniem trisoiarczanu sodu Na₂S₂O₃ wykazali Moreno i in. (2005) z fasolą zwykłą (*Phaseolus vulgaris*), kapustą sitowatą (*Brassica Juncea*) oraz wyką kosmatą (*Vicia Vil-lona*). Smolińska i Rowe (2015) po aplikacji do gleby trisoiarczanu sodu (Na₂S₂O₃) stwierdzili ponad 10-krotny wzrost transportu rtęci z korzeni do części nadziemnych rzeżuchy (*Lepidium sativum* L.) w porównaniu do obiektów bez dodatku Na₂S₂O₃. Carrasco-Gil i in. (2012)

na glebie zanieczyszczonej 12 mg Hg·kg⁻¹ wykazali pozytywny wpływ nawożenia azotem w formie NH₄NO₃ na zwiększenie pobierania rtęci z gleby przez lucernę siewną (*Medicago sativa* L.).

Proces fitoekstrakcji rtęci może być również prowadzony przy wykorzystaniu roślin z gatunku wierzby (*Salix viminalis*) (Wang i Greger, 2006), kapusty sitowatej (*Brassica Juncea*) (Moreno i in., 2005; Lomonte i in., 2010), pieprzycy siewnej (*Lepidium sativum*) (Smolińska i Cedzyńska, 2009a), roślin z rodzaju łobody (*Artiplex codonocarpa*, *Artiplex semibaccata*) oraz traw z rodzaju *Austroanthonia caespitosa*, czy *Themeda triandra* (Lomonte i in., 2010). Technika fitoekstrakcji oprócz oczyszczania gleby z nadmiaru rtęci może być wykorzystywana do szerokiej gamy zanieczyszczeń. Charakteryzują ją niskie koszty zarówno inwestycyjne jak również eksploatacyjne (Bulak i in., 2014; Paz-Ferreiro i in., 2014). Mankament stanowi tu zebrany plon, który wymaga odpowiedniej utylizacji poprzez kompostowanie czy składowanie (Antonkiewicz, 2013).

Fitostabilizacja z kolei jest techniką, w której związki chemiczne wydzielane przez korzenie roślin stabilizują – immobilizują ksenobiotyk zawarty w podłożu (Antonkiewicz, 2013). Fitostabilizacja zachodzi poprzez adsorpcję metalu na powierzchni korzeni, adsorpcję i akumulację w korzeniach lub strącanie w strefie ryzosfery (Antonkiewicz, 2013; Piotrowska-Niczyporuk i Bajguz, 2013). Rośliny stosowane w tej metodzie produkują i wydzielają do ryzosfery związki organiczne oraz dwutlenek węgla, które wpływają na zmianę odczynu gleby, jej potencjał oksydoredukcyjny i przekształcają toksyczne formy metalu tak by był niedostępny dla roślin. Jony metalu na skutek zachodzących reakcji mogą być wytrącane w postaci nierozpuszczalnych soli (Marecik i in., 2006). W wyniku tych procesów metal nie rozprzestrzenia się do głębszych warstw gleby oraz do wody i atmosfery. Metoda ta jest bardzo skuteczna, kiedy wymagane jest szybkie unieruchomienie w glebie metalu, ale jej wadą jest to, że ksenobiotyk nadal pozostaje w glebie, co wiąże się z koniecznością regularnego monitorowania tego terenu (Ghosh i Singh, 2005). Wang i in. (2005) do immobilizacji rtęci w glebie polecają wykorzystanie wierzby wiciowej (*Salix viminalis* × *S. Schwerinii*), której korzenie wykazują zdolność wiązania biodostępnej rtęci i jej unieruchamiania w glebie. Z kolei Sas-Nowosielska i in. (2008) na podstawie przeprowadzonych badań zalecają w celu unieruchomienia rtęci w glebie zastosowanie kilku gatunków roślin takich jak: kostrzewy czerwonej (*Festuca rubra* L.), wiechliny łąkowej (*Poa pratensis* L.), chrzanu pospolitego (*Armoracia lapathifolia* L.), stonecznika bulwiastego (*Helianthus tuberosus* L.). Zdaniem Pérez-Sanz i in. (2012) bardzo dobrą rośliną mogącą być z powodzeniem stosowaną do immobilizacji rtęci w podłożu jest lepnica rozdęta (*Silene vulgaris*) z uwagi na akumulację tego ksenobiotyku głównie w korzeniach.

Fitodegradacja inaczej zwana biodegradacją ryzoferyczną lub rizodegradacją, to technika fitoremediacyjna polegająca na wydzielaniu przez rośliny naturalnych substancji w sferze korzeniowej, które tworzą pożywkę dla mikroorganizmów znajdujących się w gruncie. Mikroorga-

nizmy te przeprowadzają naturalną degradację związków toksycznych, głównie organicznych (Antonkiewicz, 2013).

Fitowolatalizacja (fitoulatnianie, fitostabilizacja) polega na pobieraniu metalu przez korzenie roślin i następnie jego transpiracji poprzez liście (Antonkiewicz, 2013). Na potrzeby fitowolatalizacji hoduje się specjalne transgeniczne gatunki roślin. Do genotypu tych roślin wprowadza się bakteryjne geny *merA* lub *merB*, które ułatwiają roślinie redukcję pobranych z roztworu glebowego toksycznych form jonowych oraz metylowych Hg do lotnej formy Hg^0 . W wyniku tego procesu rtęć zawarta w glebie zostaje uwolniona do atmosfery. W przypadku zanieczyszczenia gleby rtęcią stosuje się najczęściej rośliny transgeniczne, np.: rzodkiewnik (*Arabidopsis thaliana*), tytoń (*Nicotiana tabacum*), żółta topolę (*Liliodendron tulipifera*) (Marecik i in., 2006; Smolińska, 2010). Analiza intensywności parowania wykonana przez Ciszka i in. (2015) wskazała kostrzewę owczą, jako gatunek prowadzący najbardziej intensywną gospodarkę wodną i tym samym wykazuje właściwości do fitowolatilizacji, czyli odparowywania zanieczyszczenia podczas transpiracji. Wyniki badań Leonarda i in. (1998) informują, iż 70% rtęci pobranej przez korzenie roślin w wyniku transpiracji zostało uwolnione do atmosfery przez nadziemne części roślin. Jednak metoda ta jest dość kontrowersyjna, bo choć pozwala na oczyszczenie gleby z ksenobiotyku to doprowadza do zanieczyszczenia powietrza, z którego Hg może być powrotnie deponowana na powierzchnię gleb (Buczowski i in., 2002; Gworek i Rateńska, 2009).

Ryzofiltracja opiera się na wykorzystywaniu strefy korzeniowej roślin do absorpcji i wytrącania zanieczyszczeń z roztworu glebowego. Pierwiastki zawarte w glebie reagują z eksudatami wydzielanymi przez korzenie roślin. Nowo powstałe kompleksy są łatwiej przyswajalne przez rośliny. Ponadto korzenie roślin mogą zakwaszać rizosferę, co również znacząco wpływa na zwiększenie dostępności niektórych metali, a tym samym do pobierania tych ksenobiotyków (Rawat i in., 2012).

6. Podsumowanie

Dokonując wyboru najlepszej metody służącej oczyszczeniu gleb, należy rozważyć możliwość uruchomienia metali ciężkich i ich przeprowadzenie do form rozpuszczalnych. Z reguły pierwiastki śladowe pochodzenia antropogenicznego wykazują w glebach większą potencjalną rozpuszczalność niż metale pochodzenia naturalnego. Należy jednak mieć na uwadze, że metody opierające się na okresowym zwiększeniu rozpuszczalności metali, muszą powodować daleko idące zmiany składu chemicznego i biologicznego gleby, a dość często prowadzą do całkowitego zniszczenia jej aktywności biologicznej. Metody te prowadzone w miejscu zanieczyszczonego terenu (in situ) mogą ponadto stanowić zagrożenie dla wód podziemnych, a te prowadzone poza terenem zanieczyszczenia (ex situ) wiążą się z problemem odzyskiwania części spławialnych, przez co nadają się praktycznie tylko do oczyszczania gleb lekkich (Karczeńska, 2005). Ponadto metody chemiczne wiążą się z wprowadzeniem do gleby dodatkowych związków chemicznych (Antonkie-

wicz, 2013). W przypadku remediacji gleb zanieczyszczonych rtęcią pojawia się problem związany z lotnością tego pierwiastka, który stwarza dodatkowe zagrożenie dla środowiska i tym samym eliminuje wybór niektórych poznanych metod (np. fitoulatnianie). Biorąc pod uwagę aspekt ekonomiczny metody fizyczne, chemiczne i termiczne są bardzo kosztowne (Karczeńska, 2005, Antonkiewicz, 2013). Analizując koszty niektórych metod remediacyjnych, zdecydowanie najwyższe przypisuje się zabiegom ekstrakcji i przepłukiwaniu gleb ($250\text{--}500\$ \cdot 1\text{m}^{-3}$ gleby), przy czym czas wykonania szacuje się na okres od 8 do 12 miesięcy. Nieco niższe koszty generują procesy polegające na przemieszaniu zanieczyszczonej gleby ($100\text{--}400\$ \cdot 1\text{m}^{-3}$ gleby), które również można przeprowadzić w krótszym czasie: 6–9 miesięcy. W tym samym czasie można również dokonać zabiegów związanych z wiązaniem metali (in situ), a koszt tej metody szacuje się na $90\text{--}100\$ \cdot 1\text{m}^{-3}$ gleby. Zdecydowanie najmniej kosztochłonna metoda to fitoekstrakcja, której przypisuje się koszt rzędu $15\text{--}40\$$ za 1m^3 gleby, jednak wiąże się ona z najdłuższym czasem wykonania, w granicach 18–60 miesięcy. Jednak musimy pamiętać, że każda z tych metod generuje powstawanie odpadów lub odcieków (Antonkiewicz, 2013).

Za stosowaniem fitoremediacji z pewnością przemawia fakt możliwości jej przeprowadzenia w miejscu skażenia, co nie generuje kosztów związanych z przewozem gleby. Oprócz zabiegów remediacyjnych istotną rolę odgrywają również rośliny, które zapobiegają procesom degradacji oczyszczanej matrycy glebowej i ewentualnej erozji gleb. Ponadto dokonując właściwego wyboru fitoremediatorów można liczyć na dość wysoki stopień efektywności w oczyszczaniu lub stabilizacji stanu zanieczyszczenia gleb. Pomimo wielu zalet jakie można przypisać fitoremediacji, na drodze do efektywnego jej stosowania stoi wiele przeszkód, do których możemy zaliczyć: problem z doborem właściwego gatunku rośliny, wolne tempo oczyszczania, które może trwać od kilku do kilkunastu lat, ograniczenie działania do płytkich warstw gleby, nie poznana toksyczność i biologiczne własności produktów biodegradacji, niska efektywność w przypadku metalu silnie zaabsorbowanego na cząstkach gleby (Antonkiewicz, 2013). Jednak największym problemem jest nadal zagospodarowanie zanieczyszczonej biomasy roślinnej. Niektórzy jako koncepcję zagospodarowania takiego materiału podają składowanie po ewentualnej minimalizacji jego objętości na drodze pirolizy i stabilizacji popiołów. Jednak popioły pozyskane po tym procesie są produktem w dużym stopniu wzbogaconym w rtęć, co stanowi ogromne zagrożenie (Buczowski i in., 2002). Piroliza może być również zagrożeniem, z uwagi na lotność rtęci (Smolińska, 2010). Inni autorzy zalecają kompostowanie pozyskanego materiału w celu rozcieńczenia zanieczyszczeń, wykorzystanie w przemyśle celulozowo-papierniczym oraz budowlanym, do produkcji mas włóknistych lub przeznaczenie na odzysk hutniczy. Jednak w przypadku odzysku ilość metalu lub metali ciężkich powinna wynosić 3

Pomimo przedstawionych zalet i wad rozpoznanych metod remediacyjnych, przed wyborem tej właściwej nie-

zbędne jest rozpoznanie zanieczyszczonego terenu pod kątem właściwości fizykochemicznych gleb i poziomu ich zanieczyszczenia, warunków lokalnych oraz zgodnie z wytycznymi ustawy Prawo Ochrony Środowiska z 2001 r. (Dz. U. z 2013 r. poz. 1232, z późn. zm.) planowanego sposobu zagospodarowania terenu.

Literatura

- Antonkiewicz J. (2013): *Fitoremediacja gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi*. Mon. Fitoremediacja – skuteczny zabieg sozotechniczny. Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 6–19
- Antonkiewicz J., Jasiewicz Cz. (2002): The use of plants accumulating heavy metals for detoxication of chemically polluted soils. *EJPAU*, 5(1), 1–13
- Astel A., Czyżyk A., Parzych A. (2014): Fitoremediacja metodą obniżania toksyczności gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. *LAB Lab. Apar. Bad.*, 19(4), 6–12
- Błaszczko M.K. (2007): *Mikroorganizmy w ochronie środowiska*. PWN, 157–161
- Buczkowski R., Kondzielski I., Szymański T. (2002): *Metody remediacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi*. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, 39–93
- Bulak P., Walkiewicz A., Brzezińska M. (2014): Plant growth regulators – assisted phytoextraction. *Biol. Plantarum*, 58(1), 1–8, doi:10.1007/s10535-013-0382-5
- Carrasco-Gil S., Estebanaranz-Yubero M., Medel-Cuesta D., Millán R., Hernández L. E. (2012): Influence of nitrate fertilization on Hg uptake and oxidative stress parameters in alfalfa plants cultivated in a Hg-polluted soil. *Environ. Exp. Bot.*, 75, 16–24, doi:10.1016/j.envexpbot.2011.08.013
- Chang T., Yen J. (2006): On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology. *J. Hazard. Mater.*, 128(2–3), 208–217, doi:10.1016/j.jhazmat.2005.07.053
- Ciećko Z., Rolka E., Opęchowska M., Grzybowski Ł. (2007): Response of maize to soil contamination with mercury. *Oceanol. Hydrobiol. Stud.*, 36(3), 117–126
- Cox C. D., Shoesmith M. A., Ghosh M. M. (1996): Electrokinetic remediation of mercury contaminated soils using iodine/iodide lixiviant. *Environ. Sci. Technol.*, 30(6), 1933–1938, doi:10.1021/es950633r
- Dermont G., Bergeron G., Mercier G. (2008): Metal – contaminated soils: remediation practices and treatment technologies. *J. hazard. toxic radioact. waste*, 12(3), 188–209, doi:10.1061/(ASCE)1090-025X(2008)12:3(188)
- Directive 2006/11/EC and European Parliament and of the Council of 15 February 2006, on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community (4.3.2006). L 64, 52–59
- Furdyn G., Kawala Z. (1996): Odnowa zanieczyszczonych gruntów metodami in situ. *Ochr. Śr.*, 2(61), 27–34
- García-Rubio A., Rodríguez-Maroto J. M., Gómez-Lahoz C., García-Herruzo F., Vereda-Alonso C. (2011): Electrokinetic remediation: The use of mercury speciation for feasibility studies applied to a contaminated soil from Almadén. *Electrochim. Acta*, 56(25), 9303–9310, doi:10.1016/j.electacta.2011.08.012
- Ghosh M., Singh S. P. (2005): A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of it's by products. *AEER*, 3(1), 1–18
- Gworek B., Rateńska J. (2009): Migracja rtęci w układzie powietrze-gleba-roślina. *ENVIRON*, 41, 614–623
- Hansen H. K., Ottosen L. M., Kliem B. K., Villumsen A. (1997): Electrolytic remediation of soils polluted with Cu, Cr, Hg, Pb and Zn. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70(1), 67–73, urldoi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199709)70:1<67::AID-JCTB662>3.0.CO;2-V
- Heeraman D. A., Claassen V. P., Zasoski R. J. (2001): Interaction of lime, organic matter and fertilizer on growth and uptake of arsenic and mercury by Zorro fescue (*Vulpia myuros* L.). *Plant Soil*, 234(2), 215–231, doi:10.1023/A:1017995201694
- Huang Y. T., Hseu Z. Y., Hsi H. C. (2011): Influences of thermal decontamination on mercury removal, soil properties, and re-partitioning of coexisting heavy metals. *Chemosphere*, 84(9), 1244–1249, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.05.015
- Kabata-Pendias A., Pendias H. (1999): *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa
- Karczewska A. (2005): Nowe aspekty problemu rekultywacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi. *Rocz. Glebozn.* – Soil Sci. Ann., 56(1/2), 181–189
- Karczewska A. (2012): *Ochrona gleb i rekultywacja terenów zdegradowanych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu
- Karczewska A., Kabata C. (2010): Gleby zanieczyszczone metalami ciężkimi i arsenem na Dolnym Śląsku – potrzeby i metody rekultywacji. *Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Przyrodniczego we Wrocławiu. Rolnictwo*, 576, 59–79
- Kłojzy-Karczmarczyk B., Mazurek J. (2007): Zanieczyszczenie gleby związkami rtęci w zasięgu oddziaływania konwencjonalnej elektrowni na paliwo węglowe. *Polityka Energetyczna*, 10(2), 593–601
- Kociotek-Balawajder E., Stanisławska E. (2012): *Chemia Środowiska*. Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, 279–287
- Kot F. S., Rapoport V. L., Kharitonova G. V. (2007): Immobilization of soil mercury by colloidal sulphur in the laboratory experiment. *Cent. Eur. J. Chem.*, 5(3), 846–857, doi:10.2478/s11532-007-0027-7
- Kucharski R., Zielonka U., Sas-Nowosielska A., Kuperberg J. M., Worsztynowicz A., Szduj J. (2005): A method of mercury removal from topsoil using low-thermal application. *Environ. Monit. Assess.*, 104, 341–351, doi:10.1007/s10661-005-1620-x
- Lomonte C., Doronila A. L., Gregory D., Baker A. J., Kolev S. D. (2010): Phytotoxicity of biosolids and screening of selected plant species with potential for mercury phytoextraction. *J. Hazard. Mater.*, 173(1–3), 494–501, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.08.112
- Leonard T. L., Taylor G. E., Gustin M. S., Fernandez G. C. J. (1998): Mercury and plants in contaminated soils: Uptake, partitioning, and emission to the atmosphere. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17(10), 2063–2071, doi:10.1002/etc.5620171024
- Luo C., Shen Z., Li X., Baker A. J. M. (2006): Enhanced phytoextraction of Pb and other metals from artificially contaminated soils through the combined application of EDTA and EDDS. *Chemosphere*, 63(10), 1773–1784, DOI:10.1016/j.chemosphere.2005.09.050
- Luo W., Lu Y., Wang B., Tong X., Wang G., Shi Y., Wang T., Giesy J. P. (2009): Distribution and sources of mercury in soils from former industrialized urban areas of Beijing, China. *Environ. Monit. Assess.*, 158(1–4), 507–517, doi:10.1007/s10661-008-0600-3
- Marchut-Mikołajczyk O., Kwapisz E., Antczak T. (2013): Enzymatyczna bioremediacja ksenobiotyków. *Inż. Ochr. Środow.*, 16(1), 39–55
- Marecik R., Króliczak P., Cyplik P. (2006): Fitoremediacja – alternatywa dla tradycyjnych metod oczyszczania środowiska. *Biotechnologia*, 3(74), 88–97
- Mierek-Adamska A., Dąbrowska G., Goc A. (2009): Rośliny modyfikowane genetycznie a strategie oczyszczania gleb z metali ciężkich. *Post. Biol. Komorki*, 36(4), 649–662
- Moreno F. N., Anderson C. W. N., Stewart R. B., Robinson B. H., Ghomshei M., Meech J. A. (2005): Induced plant uptake and transport of mercury in the presence of sulphur-containing

- ligands and humic acid. *New Phytol.* 166(2), 445–454
- Moutsatsou A., Gregou M., Matsas D., Protonotarios V. (2006): Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining – metallurgical activities. *Chemosphere*, 63(10), 1632–1640, doi:10.1016/j.chemosphere.2005.10.015
- Muddarisna N., Krisnayanti B.D., Utami S.R., Handayanto E. (2013): Phytoremediation of mercury-contaminated soil using three wild plant species and its effect on maize growth. *Appl. Ecol. Env. Res.*, 1(3), 27–32 doi:10.12691/aees-1-3-1
- Mulligan C., Yong B., Gibbs B. (2001): Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Eng. Geol.*, 60(1–4), 193–207, doi:10.1016/S0013-7952(00)00101-0
- Navarro A., Canadas I., Martinez D., Rodriguez J., Mendoza J.L. (2009): Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils. *Sol. Energy*, 83(8), 1405–1414, doi:10.1016/j.solener.2009.03.013
- Paraszkiewicz K., Długosiński J. (2007): Wykorzystanie drobnoustrojowych surfaktantów do usuwania metali ciężkich z gleby. *Biotechnologia*, 2(77), 81–94
- Paz-Ferreiro J., Lu H., Fu S., Méndez A., Gascó G. (2014): Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review. *Solid Earth*, 5, 65–75, doi:10.5194/se-5-65-2014
- Pérez-Sanz A., Millán R., José Sierra M., Alarcón R., García P., Gil-Díaz M., Vazquez S., Lobo M.C. (2012): Mercury uptake by *Silene vulgaris* grown on contaminated spiked soils. *J. Environ. Manage.*, 95, 233–237, doi:10.1016/j.jenvman.2010.07.018
- Piao H., Bishop P.L. (2006): Stabilization of mercury-containing wastes using sulfide. *Environ. Pollut.*, 139(3), 498–506, doi:10.1016/j.envpol.2005.06.005
- Piotrowska-Niczyporuk A., Bajguz A. (2013): Fitoremediacja – alternatywa na czyste środowisko. W: *Różnorodność biologiczna – od komórki do ekosystemu*. Rośliny i grzyby w zmieniających się warunkach środowiska. Polskie Towarzystwo Botaniczne, Oddział w Białymstoku, 97–110
- Pisarek I., Głowacki M. (2011): Zróżnicowanie rtęci w glebach leśnych Opolszczyzny. *Rocz. Glebozn. – Soil Sci. Ann.*, 62(1), 128–135
- Ray A.B., Selvakumar A. (2000): Laboratory studies on the remediation of mercury contaminated soils. *Remed. J.*, 10(4), 49–56, doi:10.1002/rem.3440100406
- Rawat K., Fulekar M.H., Pathak B. (2012): Rhizofiltration: a green technology for remediation of heavy metals. *IJRBS*, 2(4), 193–199
- Renneberg A.J., Dudas M.J. (2001) Transformations of elemental mercury to inorganic and organic forms in mercury and hydrocarbon co-contaminated soils. *Chemosphere*, 45(6–7), 1103–1109, doi:10.1016/S0045-6535(01)00122-9
- Restrepo-Sánchez N.E., Acevedo-Betancourth L., Henao-Murillo B., Peláez-Jaramillo C. (2015): Remediation effect of compost on soluble mercury transfer in a crop of *Phaseolus vulgaris*. *J. Environ. Sci-China*, 1(31), 61–67, doi:10.1016/j.jes.2014.09.038
- Rolka E., Grzybowski Ł., Ciećko Z., Szostek R., Rachuba A. (2013): Response of yellow lupine to soil contamination with mercury. Monografia pod red. L. Falkowskiej, *Rtęć w środowisku – identyfikacja zagrożeń dla zdrowia człowieka*. Wydawnictwo Uniwersytetu Gdańskiego
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 9 września 2002r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz. U. Nr 165, Poz. 1359
- Sarkar D., Essington M.E., Misra K.C. (2000): Adsorption of mercury (II) by kaolinite. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 64(6), 1968–1975, doi:10.2136/sssaj2000.6461968x
- Sas-Nowosielska A., Galimska-Stypa R., Kucharski R., Zielonka U., Matkowski E., Gray L. (2008): Remediation aspect of microbial changes of plant rhizosphere in mercury contaminated soil. *Environ. Monit. Assess.*, 137(1), 101–109, doi:10.1007/s10661-007-9732-0
- Shen Z., Zhang J. (2009): A modified EK method with an I-/I2 lixiviant assisted and approaching cathodes to remedy mercury contaminated field soils. *Environ. Geol.*, 57(6), 1399–1407, doi:10.1007/s00254-008-1418-6
- Sillanpää M., Ramo J. (2001): Adsorption of metal-ethylenediaminetetraacetic acid chelates onto lake sediments. *Chemosphere*, 45(6–7), 881–885, doi:10.1016/S0045-6535(01)00025-X
- Smolińska B. (2010): Metody oczyszczania gleb zanieczyszczonych rtęcią. Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej. *Chemia Spożywcza i Biotechnologia*, 74, 121–136
- Smolińska B. (2015): Green waste compost as an amendment during induced phytoextraction of mercury contaminated soil. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 22, 3528–3537, doi:10.1007/s11356-014-3601-5
- Smolińska B., Cedzyńska K. (2007): EDTA and urease effects on Hg accumulation by *Lepidium sativum*. *Chemosphere*, 69(9), 1388–1395, doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.003
- Smolińska B., Cedzyńska K. (2009a): The influence of chelates on mercury phytoextraction from soil. *Fresen. Environ. Bull.*, 18(7), 1154–1160
- Smolińska B., Cedzyńska K. (2009b): Amylaza jako związki wspomagające fitoekstrakcję rtęci z gleby. *ENVIRON*, 41, 417–426
- Smolińska B., Rowe S. (2015): The potential of *Lepidium sativum* L. for phytoextraction of Hg-contaminated soil assisted by thiosulphate. *J. Soil. Sediment.*, 15, 393–400, doi:10.1007/s11368-014-0997-y
- Subirós-Munoz J.D., García-Rubio A., Vereda-Alonso C., Gómez-Lahoz C., Rodríguez-Maroto J.M., García-Herruzo F., Paz-García J.M. (2011): Feasibility study of the use of different extractant agents in the remediation of a mercury contaminated soil from Almaden. *Sep. Purif. Technol.*, 79(2), 151–156, doi:10.1016/j.seppur.2011.01.032
- Suer P., Lifvergren T. (2003): Mercury-contaminated soil remediation by iodide and electroreclamation. *J. Environ. Eng.*, 129(5), 441–446, doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2003)129:5(441)
- Thöming J., Kliemb B.K., Ottosen L.M. (2000): Electrochemically enhanced oxidation reactions in sandy soil polluted with mercury. *Sci. Total Environ.*, 261(1–3), 137–147, doi:10.1016/S0048-9697(00)00636-7
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska (tekst jednolity Dz.U. 2013 poz. 1232 z późn. zm.)
- Qu L.Y., Fu S.Z., Liu L., An Y.M., Li M. (2004): A study on the soil improvement polluted by mercury (in Chinese). *J. Guizhou Normal Univ. (Natural Science)*, 22, 49–51
- Wang J., Feng X., Anderson C.W.N., Xing Y., Shang L. (2012): Remediation of mercury contaminated sites – A review. *J. Hazard. Mater.*, 221–222, 1–18, doi:10.1016/j.jhazmat.2012.04.035
- Wang Y., Greger M. (2006): Use of iodide to enhance the phytoextraction of mercury-contaminated soil. *Sci. Total Environ.*, 368, 30–39, doi:10.1016/j.scitotenv.2005.09.034
- Wang Y., Stauffer C., Keller C., Greger M. (2005): Changes in Hg fractionation in soil induced by willow. *Plant. Soil.*, 275(1), 67–75, doi:10.1007/s11104-004-6108-x
- Wasay S., Arnfalk P., Tokunaga S. (1995): Remediation of a soil polluted by mercury with acidic potassium iodide. *J. Hazard. Mater.*, 44(1), 93–102, doi:10.1016/0304-3894(95)00059-4
- Xu J., Bravo A.G., Lagerkvist A., Bertilsson S., Sjöblom R., Kumpiene J. (2015): Sources and remediation techniques for mercury contaminated soil. *Environ. Int.*, 74, 42–53, doi:10.1016/j.envint.2014.09.007