

Ewa OCIEPA, Iwona D, Maciej MROWIEC

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa
e-mail: eociepa@is.pcz.czest.pl

Wpływ mieszanek nawozowych na zawartość metali ciężkich w glebie i biomacie ślazuwca pensylwańskiego

W pracy testowano mieszanekę nawozową składającą się z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów z węgla brunatnego, wzbogaconą o mineralny nawóz potasowy, pod kątem jej wpływu na właściwości gleby, a szczególnie na mobilność metali ciężkich. Preparat nawozowy oraz wskazana jego dawka jest opracowaniem własnym autorów pracy. Skład i dawka nawozu zostały dostosowane do wymagań uprawianej rośliny (ślazuwca pensylwańskiego), jakości nawożonej gleby i obowiązujących przepisów. Efekty nawożenia powyższą mieszaniną substratów porównano z nawożeniem samymi osadami, z mieszaniną osadów i nawozów mineralnych, z mieszaniną węgla brunatnego i nawozów mineralnych oraz z działaniem samych nawozów mineralnych. Pod uprawę roślin przeznaczono glebę ze strefy oddziaływania Huty Częstochowa, słabo zanieczyszczoną cynkiem i kadmem (skala IUNG II^o) oraz o podwyższonej zawartości ołowiu (skala IUNG I^o). Określono wpływ nawożenia na pH gleby, właściwości sorpcyjne, zawartość metali ciężkich w glebie i roślinach. Zastosowane rodzaje nawożenia nieznacznie wpłynęły na zmianę pH gleby, ale należy podkreślić, że po ustaleniu równowagi geochemicznej gleby nawożone O+W+P, O i O+NPK uzyskały wartość pH ok. 6,0, którą uważa się za wystarczającą dla gleb lekkich. Nawożenie gleby osadami ściekowymi, węglem brunatnym i mieszaniną osadów z węglem brunatnym spowodowało poprawę właściwości sorpcyjnych gleby. Gleba nienawożona charakteryzowała się pojemnością sorpcyjną ok. 5,8 cmol(+)/kg, a po zastosowaniu nawożenia O+W+P uzyskała pojemność ok. 8,0 cmol(+)/kg, co kwalifikuje ją do dobrych pod względem zdolności do magazynowania składników pokarmowych. Zastosowane substancje nawozowe w niewielkim stopniu zmieniły zawartość całkowitą Zn, Cd i Pb w glebie, co nie zmieniło klasy zanieczyszczenia gleby tymi metalami. Stwierdzono wysokie różnice pomiędzy całkowitą zawartością cynku, kadmu i ołowiu a ich formami oznaczonymi w 1 M HCl i 0,01 M CaCl₂. Preparat nawozowy (O+W+P) wpłynął najkorzystniej spośród zastosowanych rodzajów nawożenia na unieruchomienie Zn, Cd i Pb w glebie, o czym świadczy zmniejszenie rozpuszczalności tych metali w 0,01 M CaCl₂ i 1 M HCl. Wyniki badań nie wskazują na zależność między całkowitą zawartością Zn i Pb w glebie a ich biodostępnością. Pobieranie metali ciężkich przez ślazuwca było zależne przede wszystkim od stężenia form biodostępnych metali. Nawożenie osadami, mimo że spowodowało najwyższe stężenie metali ciężkich w glebie, na ogół nie wywoływało najwyższego pobierania tych pierwiastków przez rośliny. Najwięcej metali stwierdzano w roślinach uprawianych na obiektach kontrolnych i nawożonych NPK, co nie miało związku z najwyższą zawartością metali w glebie przy tych rodzajach nawożenia.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, metale ciężkie, odpady, ślazuwca pensylwański

Wstęp

Wyniki licznych badań wskazują, że mobilność i przyswajalność metali przez rośliny można ograniczyć przez utrzymanie odpowiedniego odczynu gleby oraz stosowanie nawozów zwiększających pojemność sorpcyjną gleb [1, 2]. Występują-

ca w glebie substancja organiczna w postaci związków próchnicznych, jak też ta wprowadzana do gleby wraz z nawozami naturalnymi, organicznymi, organiczno-mineralnymi przyczynia się do ograniczenia ilości dostępnych dla roślin form metali ciężkich, a tym samym uzyskania plonu charakteryzującego się obniżoną zawartością omawianych pierwiastków [3, 4]. Celem pracy było sprawdzenie działania mieszanki nawozowej składającej się z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów z węgla brunatnego wzbogaconej o mineralny nawóz potasowy na rozpuszczalność Cd, Zn i Pb w środowisku glebowym i zawartość w biomase ślazurowca pensylwańskiego. Spośród wielu roślin energetycznych do badań wybrano ślazurowca z uwagi na dobre przystosowanie do polskich warunków glebowo-klimatycznych. Należy on do roślin wieloletnich i przy odpowiednim nawożeniu ma zdolność wysokiego plonowania, a jego wartość opałowa jest porównywalna z drewnem [5, 6]. Preparat nawozowy oraz wskazana jego dawka jest opracowaniem własnym autorów pracy. Skład i dawka nawozu zostały dostosowane do wymagań uprawianej rośliny, jakości nawozonej gleby i obowiązujących przepisów. Efekty stosowania opracowanego preparatu porównano z nawożeniem samymi osadami, mieszaniną osadów i nawozów mineralnych, mieszaniną węgla brunatnego i nawozów mineralnych oraz z działaniem samych nawozów mineralnych.

1. Materiał i metody

1.1. Charakterystyka doświadczenia

Badania oparto na analizie próbek glebowych i roślinnych uzyskanych z doświadczenia wazonowego, które prowadzono w warunkach naturalnych od kwietnia 2008 do listopada 2010 roku. Do wazonów PVC bez dna (umieszczonych w gruncie), o średnicy 30 cm i wysokości 80 cm, zawierających 40 kg gleby, zostały wprowadzone substraty nawozowe zgodnie ze schematem przedstawionym w tabeli 1. Zastosowano 6 kombinacji nawożenia, każda z kombinacji została powtórzona w czterech wazonach. Glebę do doświadczeń wazonowych pobrano z 30 miejsc rozmieszczonych równomiernie po przekątnej badanego obszaru o powierzchni 1500 m², położonego ok. 1,0 km na północny wschód od Huty Częstochowa. Głębokość pobierania gleby wynosiła od 0 do 25 cm. Wazony napełniono glebą w stanie jej naturalnej wilgotności po uprzednim przesianiu przez sito o średnicy oczek 5 mm.

W każdym wazonie wysadzono po dwie sadzonki ślazurowca pensylwańskiego. W pierwszym roku doświadczenia wprowadzono do gleby jednorazowo przed wysadzeniem roślin: osady ściekowe, węgiel brunatny, popiół i nawozy mineralne. W dwóch następnych latach prowadzenia doświadczenia, wiosną, w chwili ruszenia wegetacji roślin, powtarzano nawożenie mineralne w dawkach określonych w tabeli 1. Próbkę gleb i roślin pobierano w czasie trwania i po zakończeniu doświadczenia. Pobieranie i przygotowanie próbek gleb do analiz wykonano wg normy BN-78/9180-02.

Tabela 1. Schemat doświadczenia wazonowego

Table 1. The investigated fertilization combinations in the pots experiment

Kombinacje nawożenia	Rodzaj i dawka nawozu
K	kontrola - 40 kg gleby
O	40 kg gleby + 2892 g osadów ściekowych (36 t s.m./ha)
O+W+P	40 kg gleby + 1736 g osadów ściekowych + 308 g węgla brunatnego + 80 g popiołu z węgla brunatnego (ok. 36 t s.m./ha) + 2,0 g soli potasowej (100 kg/ha)
O+NPK	40 kg gleby + 1448 g osadów ściekowych (18 t s.m./ha) + 3,0 g polifoski + 2,0 g saletrzaka + 1,0 g saletry amonowej (300 kg/ha)
W+NPK	40 kg gleby + 1024 g węgla brunatnego (36 t s.m./ha) + 3,0 g polifoski + 2,0 g saletrzaka + 1,0 g saletry amonowej (300 kg/ha)
NPK	40 kg gleby + 6,0 g polifoski + 4,0 g saletrzaka + 2,0 g saletry amonowej (600 kg/ha)

1.2. Charakterystyka gleby i substratów nawozowych

Budowa profilu glebowego oraz analiza map glebowych pozwala stwierdzić, że użyta do badań gleba należała do płowych, odgórnie oglejonych, grupy granulometrycznej piasku słabo gliniastego o odczynie kwaśnym. Klasa bonitacyjna IV, kompleks przydatności rolniczej 6. Zawartość ogólna fosforu w glebie wynosiła 0,67 mg/g, potasu 0,74 mg/g, azotu 1,00 mg/g, magnezu 0,60 mg/g, wapnia 0,66 mg/g i węgla organicznego 11,3 mg/g. Całkowita zawartość metali ciężkich w glebie użytej do doświadczenia wskazuje na słabe zanieczyszczenie kadmem i cynkiem (wg skali IUNG II^o), podwyższoną zawartość ołowiu (IUNG I^o).

Do sporządzania mieszanek nawozowych użyto osadów z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych, ustabilizowanych, odwodnionych, pH 6,7, o wysokiej zawartości substancji organicznej i stosunkowo niskiej zawartości metali ciężkich. Osady zastosowane do doświadczeń charakteryzowały się dobrymi właściwościami nawozowymi z uwagi na zawartość azotu i fosforu. Właściwości fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne osadów ściekowych pozwoliły na zastosowanie ich do nawożenia roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz [7].

Węgiel brunatny, stanowiący podstawowy komponent zastosowanych mieszanek nawozowych, pochodził z Kopalni Węgla Brunatnego „Bełchatów”. Należał do odmian miękkich węgli brunatnych, tzw. węgli ziemistych. Został zastosowany w postaci rozdrobnionej o średnicy cząstek mniejszej od 3 mm. Węgiel zawierał 29,8% wody, miał odczyn kwaśny. Właściwości fizyczne, chemiczne pozwoliły na użycie go do nawożenia roślin. Zawartość toksycznych metali ciężkich była bardzo niska i nie mogła mieć znaczącego wpływu na całkowite stężenie metali ciężkich w badanej glebie.

Zastosowany do doświadczeń popiół z węgla brunatnego pochodził z trzeciej strefy filtra odpylania spalin powstających ze spalania węgla brunatnego w elektrowni w Bełchatowie. Zastosowany został jako komponent mieszanki nawozowej organiczno-mineralnej głównie w celu podniesienia jej pH, a tym samym odkwaszenia gleb. Należy podkreślić, że był on istotnym źródłem Ca i Mg. Właściwości fizyczne, chemiczne pozwoliły na użycie go do nawożenia roślin.

1.3. Metody badań

Pobieranie i przygotowanie próbek gleb do analiz wykonano wg BN-78/9180-02. Pobór próbek roślinnych wykonano wg PN-EN ISO 24333:2010, gdzie podano ogólne warunki pobierania próbek. Próbki roślin pobierano po każdym zbiorze roślin w październiku. Części wskaźnikowe stanowiły pędy i liście roślin. Oczyszczony materiał roślinny z każdego wazonu suszono w 70°C i rozdrabniano w młynku laboratoryjnym. Do czasu przeprowadzenia analiz przechowywano materiał badawczy w szczelnych pojemnikach.

W glebach po 3-tygodniowym okresie ustalania się równowagi geochemicznej oznaczono:

- pH w H₂O, 1 M KCl, - Pomiar wykonano metodą potencjometryczną z użyciem pH-metru CyberScan pH 10 zgodnie z PN-ISO-10390:1997.
- Kwasowość hydrolityczną oznaczono metodą Kappena zgodnie z PN-R-04027.
- Sumę zasadowych kationów w glebie oznaczono zmodyfikowaną metodą Kappena zgodnie z procedurą przedstawioną przez Karczewską i Kabałę [8].
- Zawartość całkowitą metali ciężkich w glebie i biomacie roślin oznaczono na spektrofotometrze plazmowym ICP-AES firmy Thermo, zgodnie z PN-ISO 11047: 2001, po uprzednim zmineralizowaniu materiału w mieszaninie stężonych kwasów HCl i HNO₃, zachowując proporcje 3:1 + dodatek 30% H₂O₂ (woda królewska).

Otrzymane wyniki badań poddano analizie statystycznej metodą analizy wariancji i regresji jednoczynnikowej. Szczegółowej analizy istotności różnic między wynikami poszczególnych kombinacji nawożenia w porównaniu z kontrolą dokonano za pomocą testu Studenta na poziomie istotności $p = 0,05$. Analizy matematyczne zostały wykonane za pomocą programu komputerowego STATISTICA. Do określenia odchylenia standardowego zastosowano funkcję w arkuszu Microsoft Office Excel 2007, a wartość podano z symbolem \pm .

2. Wyniki badań

2.1. Wpływ nawożenia na pH i właściwości sorpcyjne gleby

Gleba pobrana do doświadczenia miała odczyn kwaśny (kontrola pH w 1 M KCl - 5,5). Nawożenie mineralne oraz węglem brunatnym z nawozami mineralnymi (NPK i W+NPK) wpłynęło na wzrost pH gleby tylko o ok. 0,1 jednost-

ki, natomiast nawożenie mieszaniną osadów, węgla, popiołów i nawozu potasowego (O+W+P) wywołało wzrost o ok. 0,5 jednostki w porównaniu z glebą nienawożoną. Dodatek do gleby osadów (O) i osadów z nawozami mineralnymi (O+NPK) spowodował podwyższenie pH o $0,3 \div 0,4$ jednostki w porównaniu z kontrolą. Po zakończeniu doświadczeń stwierdzono niewielki spadek pH gleb, wynoszący od 0,1 do 0,3 jednostki, w zależności od kombinacji nawożenia.

Gleba użyta do doświadczenia charakteryzowała się pojemnością sorpcyjną 5,8 cmol(+)/kg, co świadczy o średnich warunkach sorpcyjnych. Wprowadzenie mieszaniny osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów miało największy wpływ na wzrost pojemności sorpcyjnej gleby w porównaniu z pozostałymi kombinacjami nawożenia. Gleba nawożona O+W+P charakteryzowała się pojemnością sorpcyjną ok. 8,0 cmol(+)/kg, co świadczy już o dobrych warunkach sorpcyjnych.

2.2. Zawartość całkowitych oraz rozpuszczalnych form metali ciężkich w glebie

Oznaczono zawartość całkowitą oraz form bioprzyswajalnych cynku, kadmu i ołowiu przed i po zakończeniu doświadczenia. Zawartość całkowita jest podstawą do oceny stopnia zanieczyszczenia gleb metalami, informuje o ilości metali wprowadzonych z poszczególnymi rodzajami nawożenia. Ekstrakcja roztworem 0,01 M CaCl_2 została wykonana w celu oznaczenia form metali przyswajalnych, a ekstrakcja w 1 M HCl została wykonana w celu oznaczenia form metali potencjalnie przyswajalnych przez rośliny. Wyniki badań zestawiono w tabelach 2-4.

2.2.1. Zawartość cynku w glebie

Zawartość całkowita cynku w glebie wynosiła 122,3 mg/kg, co kwalifikowało ją do gleb słabo zanieczyszczonych cynkiem (IUNG II^o). Wprowadzone do gleby substraty, z wyjątkiem węgla brunatnego, spowodowały niewielki wzrost zawartości całkowitej cynku w glebie, ale nie wpłynęło to na stopień zanieczyszczenia gleby Zn (IUNG II^o). Najwyższy wzrost zawartości cynku stwierdzono dla gleby nawożonej osadami i wynosił on ok. 8,0 mg/kg w porównaniu z kontrolą. Zastosowane nawozy wpłynęły natomiast istotnie na ograniczenie rozpuszczalności Zn w 1 M HCl oraz w 0,01 M CaCl_2 (tab. 2).

Zawartość cynku rozpuszczalnego w 1 M HCl w glebach po osiągnięciu równowagi geochemicznej, w zależności od rodzaju nawożenia, stanowiła od 77,1% (kontrola) do 60,4% (O+W+P) zawartości całkowitej. Zawartość cynku rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl_2 w glebie po osiągnięciu równowagi geochemicznej, w zależności od doświadczenia i rodzaju nawożenia, stanowiła od 4,8% (kontrola) do 2,6% (O+W+P) zawartości całkowitej (tab. 2).

Rozpuszczalność cynku w zastosowanych roztworach ekstrakcyjnych zmieniała się w poszczególnych etapach doświadczenia, ale należy podkreślić, że kombinacje nawożenia O+W+P oraz W+NPK najkorzystniej wpłynęły na ograniczenie zawartości form rozpuszczalnych Zn w 1 M HCl i w 0,01 M CaCl_2 .

Tabela 2. Wpływ nawożenia na zawartość cynku w glebie

Table 2. The effect of fertilization on the content of zinc in soil

Kombinacja nawożenia	Zawartość całkowita mg/kg	Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w 0,01 M CaCl ₂	
		mg/kg	% zaw. całkowitej	mg/kg	% zaw. całkowitej
Cynk w glebie po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	122,3±4,00	95,5 ±2,45	77,09	5,92 ±0,31	4,84
O	130,5*±3,8	89,2 ±5,02	68,35	4,03* ±0,50	3,09
O+W+P	125,9±9,90	76,0* ±2,57	60,37	3,22* ±0,18	2,56
O+NPK	126,0±8,90	90,5 ±3,90	71,83	4,71* ±0,37	3,74
W+NPK	122,0±3,80	77,4* ±8,60	63,44	3,60* ±0,24	2,95
NPK	123,9±4,90	90,7 ±1,35	73,20	4,94* ±0,39	3,99
Po III zbiorze ślázowca pensylwańskiego					
K	119,8±4,40	98,5 ±1,90	82,22	6,35 ±0,12	5,30
O	128,0*±2,05	92,0 ±5,02	71,88	5,20* ±0,50	4,06
O+W+P	124,9±9,05	80,5* ±2,57	64,45	4,80* ±0,18	3,84
O+NPK	123,7±7,98	95,2 ±4,90	76,96	5,55* ±0,40	4,49
W+NPK	119,8±3,80	80,3* ±3,55	67,03	3,38* ±0,30	2,82
NPK	120,7±4,90	98,2 ±2,60	81,36	5,90 ±0,40	4,89

(*) p = 0,05

2.2.2. Zawartość kadmu w glebie

Zawartość całkowita kadmu w glebie wynosiła 1,22 mg/kg, co kwalifikuje ją do gleb słabo zanieczyszczonych kadmem (IUNG II^o). Pod wpływem nawożenia osadami i nawozami mineralnymi ilość kadmu w glebie uległa niewielkiemu podwyższeniu o ok. 0,01÷0,02 mg/kg w porównaniu z kontrolą, co nie zmieniło jej stopnia zanieczyszczenia tym metalem. Pozostałe rodzaje nawożenia nie wpłynęły na wzrost zawartości Cd w glebach (tab. 3).

Zawartość kadmu rozpuszczalnego w 1 M HCl w glebie po osiągnięciu równowagi geochemicznej, w zależności od rodzaju nawożenia, stanowiła od 66,3% (O+W+P) do 77,9% (kontrola) zawartości całkowitej. Zawartość kadmu rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl₂ w glebach po osiągnięciu równowagi geochemicznej,

w zależności od rodzaju nawożenia, stanowiła od 4,1% (O+W+P i W+NPK) do 7,4 % (kontrola) zawartości całkowitej (tab. 3).

Tabela 3. Wpływ nawożenia na zawartość kadmu w glebie

Table 3. The effect of fertilization on the content of cadmium in soil

Kombinacja nawożenia	Zawartość całkowita mg/kg	Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w 0,01 M CaCl ₂	
		mg/kg	% zaw. całkowitej	mg/kg	% zaw. całkowitej
Kadm w glebie po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	1,21±0,01	0,95 ±0,04	77,87	0,09 ±0,01	7,37
O	1,23±0,02	0,84 ±0,05	68,29	0,07*±0,00	5,69
O+W+P	1,21±0,04	0,80*±0,03	66,33	0,05*±0,02	4,13
O+NPK	1,23±0,11	0,84*±0,02	68,29	0,06*±0,01	4,88
W+NPK	1,21±0,06	0,79*±0,06	65,28	0,05*±0,02	4,13
NPK	1,23±0,12	0,90 ±0,04	73,77	0,08 ±0,01	6,56
Po III zbiorze ślazuwca pensylwańskiego					
K	1,16 ±0,01	0,95 ±0,02	81,90	0,05 ±0,01	5,17
O	1,17 ±0,01	0,90 ±0,05	78,30	0,04 ±0,00	4,35
O+W+P	1,16 ±0,00	0,70*±0,04	60,34	0,03*±0,00	2,59
O+NPK	1,17 ±0,03	0,88*±0,02	76,52	0,05 ±0,01	4,35
W+NPK	1,17 ±0,12	0,75*±0,05	64,65	0,03*±0,01	3,45
NPK	1,15±0,01	0,86*±0,02	76,10	0,05*±0,02	4,42

(*) p = 0,05

2.2.3. Zawartość ołowiu w glebie

Zawartość całkowita ołowiu w glebie wynosiła 39,00 mg/kg, co kwalifikuje ją do gleb o podwyższonej zawartości ołowiu (IUNG I^o). Pod wpływem nawożenia zawartość całkowita ołowiu w glebie nie uległa istotnym zmianom.

Zawartość ołowiu rozpuszczalnego w 1 M HCl w glebach po osiągnięciu równowagi geochemicznej, w zależności od rodzaju nawożenia, wynosiła od 41,0% (W+NPK) do 51,0% (kontrola) zawartości całkowitej.

Zawartość Pb rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl₂ w glebach po osiągnięciu równowagi geochemicznej, w zależności od nawożenia, wynosiła od 0,8% (O+W+P) do 1,5% (kontrola) zawartości całkowitej (tab. 4).

Tabela 4. Wpływ nawożenia na zawartość ołowiu w glebie

Table 4. The effect of fertilization on the content of lead in soil

Kombinacja nawożenia	Zawartość całkowita mg/kg	Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w 0,01 M CaCl ₂	
		mg/kg	% zaw. całkowitej	mg/kg	% zaw. całkowitej
Ołów w glebie po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	39,00±0,20	19,89±0,05	51,00	0,57 ±0,02	1,46
O	39,03±0,08	18,14*±0,02	46,47	0,37*±0,00	0,94
O+W+P	39,01±0,75	17,92*±1,10	46,00	0,30*±0,15	0,77
O+NPK	39,02±0,02	17,67*±1,12	45,20	0,39*±0,10	1,00
W+NPK	38,90±0,90	15,95*±0,55	41,02	0,34*±0,04	0,87
NPK	39,01±0,05	18,81*±0,01	48,19	0,53±0,02	1,36
Po III zbiorze ślazuwca pensylwańskiego					
K	38,92±0,01	22,85 ±0,02	58,77	0,42 ±0,01	1,08
O	38,97±0,24	21,50 ±1,10	55,14	0,42 ±0,01	2,00
O+W+P	38,89±1,10	19,40*±0,40	49,90	0,25*±0,07	0,64
O+NPK	38,90±0,40	20,10*±0,65	51,67	0,35*±0,03	0,90
W+NPK	38,79*±0,02	18,50*±1,08	47,70	0,40 ±0,02	1,03
NPK	38,83±0,06	20,50 ±1,33	52,62	0,38*±0,01	0,98

(*) p = 0,05

2.3. Zawartość metali ciężkich w biomase roślin

Analiza wyników wskazuje na istotny wpływ nawożenia na zawartość Zn i Cd i na ogół statystycznie nieistotny wpływ nawożenia na zawartość Pb w częściach nadziemnych roślin. Zależność tę stwierdzono dla wszystkich zbiorów roślin. Należy podkreślić, że kombinacje nawożenia O+W+P, W+NPK korzystniej wpłynęły na ograniczenie zawartości Zn i Cd w biomase ślazuwca w porównaniu z pozostałymi rodzajami nawożenia. W biomase ślazuwca (III zbiór) przy nawożeniu O+W+P stwierdzono blisko 50% obniżenie zawartości Zn w porównaniu z kontrolą. Również przy nawożeniu O+W+P stwierdzono 48% obniżenie stężenia kadmu w biomase ślazuwca (II zbiór) w porównaniu z kontrolą. Największą zawartość ołowiu stwierdzono w biomase roślin uprawianych na glebie bez nawożenia (K), a najniższą zawartość ołowiu stwierdzano na ogół w roślinach nawożonych W+NPK. Prawidłowość ta nie została jednak zachowana w czasie przebiegu całego doświadczenia i w biomase ślazuwca trzeciego zbioru najniższe zawartości ołowiu stwierdzano przy nawożeniu O+W+P (tab. 5).

Wyniki doświadczenia wskazują jednoznacznie, że biomasa roślin pierwszego zbioru doświadczenia zawierała znacznie mniej badanych metali ciężkich w porównaniu z drugim i trzecim rokiem doświadczenia.

Tabela 5. Zawartość metali ciężkich w biomase roślin, mg/kg s.m.

Table 5. Concentration of heavy metals in plant material, mg/kg d.m.

Kombinacja nawożenia	Zn	Cd	Pb
ślazowiec pensylwański - I zbiór			
K	30,8 ±2,45	0,18 ±0,01	2,31 ±0,12
O	20,9*±0,83	0,10*±0,02	2,30 ±0,16
O+W+P	19,6*±1,25	0,10*±0,01	2,07 ±0,12
O+NPK	22,0*±1,50	0,10*±0,02	2,28 ±0,00
W+NPK	20,0*±0,90	0,10*±0,01	2,05*±0,02
NPK	26,5*±1,53	0,16*±0,00	2,31 ±0,03
ślazowiec pensylwański - II zbiór			
K	78,0 ±3,67	1,28 ±0,06	3,02 ±0,16
O	49,0*±2,60	0,99*±0,03	3,00 ±0,10
O+W+P	46,5*±3,10	0,67*±0,04	2,85 ±0,04
O+NPK	56,0*±3,55	1,25 ±0,04	2,95 ±0,02
W+NPK	50,9*±2,20	1,00*±0,01	2,65*±0,00
NPK	69,8*±2,45	1,32*±0,00	3,00 ±0,03
ślazowiec pensylwański - III zbiór			
K	98,3 ±4,08	2,30 ±0,11	4,52 ±0,24
O	70,5*±4,90	2,12 ±0,12	4,30 ±0,16
O+W+P	50,8*±3,55	1,40*±0,08	3,75*±0,17
O+NPK	68,0*±3,43	1,85*±0,12	4,00±0,12
W+NPK	60,3*±5,27	1,42*±0,10	4,00 ±0,26
NPK	90,0 ±4,90	2,20*±0,15	4,38 ±0,04

(*) p = 0,05

3. Dyskusja wyników

Odczyn gleby oraz zawartość materii organicznej są najistotniejszymi czynnikami, wpływającymi na rozpuszczalność i dostępność metali ciężkich dla roślin [9]. Zmianom odczynu przeciwdziała dobrze rozbudowany kompleks sorpcyjny. Metale ciężkie w glebie są sorbowane wymiennie przez kompleks sorpcyjny, jak również podlegają procesowi sorpcji biologicznej – mikrobiologicznej immobilizacji. Ponadto mogą one również wytrącić się w postaci związków nierozpuszczal-

nych. Procesy te prowadzą do zmniejszenia zawartości wolnych form metali ciężkich w środowisku glebowym [3, 10].

Większość roślin rozwija się najlepiej w glebie o odczynie lekko kwaśnym lub obojętnym. Najlepszą przyswajalność składników pokarmowych dla większości roślin, w tym dla ślazuca pensylwańskiego, zapewnia pH w granicach 6÷7 [5]. Gleby płowe, do których należała badana gleba, charakteryzują się znacznym wylugowaniem związków zasadowych z warstw wierzchnich, a odczyn ich jest najczęściej kwaśny lub rzadziej lekko kwaśny [11]. Wpływ nawożenia na zmianę pH gleb był niewielki, ale należy podkreślić, że po ustaleniu równowagi geochemicznej gleby nawożone O+W+P, O i O+NPK uzyskały wartość pH zbliżoną do 6,0, którą uważa się za wystarczającą dla gleb lekkich. Po zakończeniu doświadczenia stwierdzono niewielki spadek pH gleb dla wszystkich rodzajów nawożenia w porównaniu z ich odpowiednikami przed założeniem doświadczenia. W prowadzonym doświadczeniu poprawa warunków sorpcyjnych, charakteryzowana takimi parametrami, jak: pojemność sorpcyjna, zawartość zasadowych kationów wymiennych oraz stopień wysycenia kompleksu sorpcyjnego, wynikała z wprowadzenia do gleby próchnicy z zastosowanymi substratami nawozowymi. Zgodnie z danymi literaturowymi pojemność sorpcyjna gleb piaszczystych wynosi na ogół od 3,0 do 8,0 cmol(+)/kg [12]. Badana gleba charakteryzowała się pojemnością sorpcyjną ok. 5,8 cmol(+)/kg, a po zastosowaniu nawożenia O+W+P uzyskała pojemność ok. 8,0 cmol(+)/kg. Należy podkreślić, że wartość pojemności sorpcyjnej powyżej 6,5 cmol(+)/kg kwalifikuje gleby do dobrych pod względem zdolności do magazynowania składników pokarmowych [11-13]. Liczne badania wskazują, że osady ściekowe, ze względu na znaczne zawartości substancji organicznej, poprawiają strukturę i kompleks sorpcyjny szczególnie gleb lekkich [4, 14-19]. Nawozowe właściwości węgla brunatnych polegają przede wszystkim na trwałym wzbogaceniu gleb w materię organiczną [21]. Pojemność wymienna humusu przewyższa 4-12 razy zdolność mineralnych składników gleby. Badania wskazują, że zawartość 1% próchnicy w glebie klimatu umiarkowanego odpowiada mniej więcej 2 cmol(+) pojemności sorpcyjnej na 1 kg gleby, podczas gdy pojemność tej samej ilości minerałów ilastych waha się od 0,1 do 1,0 cmol(+)/kg gleby.

Należy podkreślić, że zastosowane substancje nawozowe w niewielkim stopniu zmieniły zawartość całkowitą Zn, Cd i Pb w glebie, co nie zmieniło klasy zanieczyszczenia gleby tymi metalami. Wpłynęły jednak istotnie na zmianę rozpuszczalności metali w zastosowanych roztworach ekstrakcyjnych. Zawartość form metali rozpuszczalnych w 1 M HCl w glebie kontrolnej była wysoka dla wszystkich metali i wynosiła po zakończeniu doświadczenia dla Zn i Cd ok. 82% i dla Pb ok. 59%. Wyniki badań Mercika i in. wskazują, że do roztworu 1 M HCl przechodziło ok. 70% Cd i do 90% zawartości całkowitej Pb [20]. Rozpuszczalność cynku i kadmu w 0,01 M CaCl₂ była znacznie niższa niż w 1 M HCl i wynosiła zaledwie kilka procent zawartości całkowitej. Należy podkreślić, że 1 M HCl jest znacznie silniejszym roztworem ekstrakcyjnym niż 0,01 M CaCl₂. Rozpuszcza metale związane z frakcjami, takimi jak: wymienna, węglanowa, tlenków i materii organicznej, i stąd wysokie różnice w rozpuszczalności metali w zastosowanych roztworach.

Wyniki badań zawartości biodostępnych form metali oznaczonych w 0,01 M CaCl₂ są zróżnicowane. McGowen i inni [22] w glebie bardzo silnie zanieczyszczonej metalami ciężkimi oznaczyli jedynie 0,84% biodostępnych form cynku, a stężenia biodostępnego kadmu nie przekraczały 1% całkowitej zawartości tego metalu w glebie, natomiast zdecydowanie wyższe stężenia biodostępnych form Zn, Pb i Cd stwierdzili Ruttens i inni, i wynosiły one odpowiednio: 38, 2,6 i 46,5% [22, 23]. Analiza wyników badań przeprowadzona przez autorów niniejszego artykułu wskazuje, że zawartość form metali ciężkich uznawanych za bioprzyswajalne nie zależy od zawartości całkowitej pierwiastków w glebie, a przede wszystkim od pH gleby i zawartości materii organicznej. Zastosowane dodatki wpłynęły na istotne ograniczenie rozpuszczalności badanych metali w obu zastosowanych roztworach ekstrakcyjnych. Było to wynikiem przede wszystkim poprawy właściwości sorpcyjnych gleby i podwyższenia jej pH, a w efekcie zmiany mobilności i biodostępności metali ciężkich.

Przy większej ilości związków humusowych powstają mniej rozpuszczalne związki chelatowe, a ze wzrostem pH wzrasta ich trwałość [24]. Badania Gębskiego donoszą, że najbardziej podatne na zmianę wartości pH są Cd i Zn [1]. Ich rozpuszczalność rośnie już przy spadku pH poniżej 6,0, natomiast Cu i Pb właściwość tę wykazują dopiero przy pH < 5,0. Z kolei Blake i Goulding informują, że aktywność Cd rośnie przy pH 5,5÷6,0, zaś Zn, Ni, Cu przy pH 5,0÷5,5, a Pb przy pH < 4,5 [25]. Obniżenie rozpuszczalności było zróżnicowane dla poszczególnych metali, rodzajów nawożenia oraz zastosowanych ekstrahentów. Nawożenia O+W+P oraz W+NPK najkorzystniej wpłynęły na ograniczenie zawartości form rozpuszczalnych badanych metali w 0,01 M CaCl₂ i w 1 M HCl. Należy podkreślić, że wyraźne ograniczenie rozpuszczalności metali w zależności od zastosowanego nawożenia stwierdzono przede wszystkim dla form oznaczonych w 0,01 M CaCl₂. Ilość metali ekstrahowanych w 1 M HCl w zdecydowanie niższym stopniu była zależna od rodzaju nawożenia.

W literaturze brak jest jednoznacznych opinii dotyczących zależności między całkowitą zawartością metali w glebie a ich biodostępnością. Część autorów wskazuje na ścisłą korelację między tymi cechami, natomiast inni nie potwierdzają zależności między całkowitą zawartością pierwiastków śladowych w glebie a zawartością w biomacie roślin [9, 26]. Pobieranie Zn, Cd i Pb przez ślazuowca było zależne przede wszystkim od stężenia form tych metali w glebie, oznaczonych w 0,01 M CaCl₂ i 1 M HCl. Nawożenie osadami, mimo iż spowodowało najwyższe stężenie metali ciężkich w glebie, na ogół nie wywoływało najwyższego pobierania tych pierwiastków przez rośliny. Było to efektem wzbogacenia gleby w próchnicę i podwyższenia pH. Najczęściej najwięcej metali stwierdzano w roślinach uprawianych na obiektach kontrolnych i nawożonych NPK, co nie miało związku z najwyższą zawartością metali w glebie przy tych rodzajach nawożenia.

Uzyskane wyniki wskazują, że ślazuowiec pensylwański ma zdolności do pobierania i wynoszenia z gleby takich metali, jak: Cd, Zn i Pb, ale dobre efekty osiągnięto dopiero w drugim, a szczególnie trzecim roku zbiorów. Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że ślazuowiec kumuluje większą ilość

metali ciężkich niż ilości podawane w literaturze dla wikliny, ligustra czy topinambura. Pobiera również znacznie wyższe ilości metali ciężkich niż rośliny zbożowe [27]. Najczęściej podawane średnie zawartości wybranych metali w zależności od gatunku wynoszą: słoma zbóż: Zn $5,8 \div 37,0$ mg/kg, Cd ok. $0,05 \div 0,19$ mg/kg, Pb $0,20 \div 5,0$ mg/kg; w ziarnie zbóż ilości te są znacznie niższe i wynoszą: Zn 20,0 mg/kg, Cd 0,05 mg/kg, Pb ok. 0,10 mg/kg, Ni 0,9 mg/kg. Należy jednak podkreślić, że stężenie Zn, Cd i Pb w częściach nadziemnych ślazu było znacznie niższe niż w hiperakumulatorach, w tkankach których stwierdza się od 10 do 100 razy wyższe stężenia metali w porównaniu do innych gatunków rosnących na glebach zanieczyszczonych [28].

Podsumowanie

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że wszystkie zastosowane rodzaje nawożenia poprawiły właściwości sorpcyjne gleb, ale w różnym zakresie. Wprowadzenie mieszaniny osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów (O+W+P) miało największy wpływ na wzrost pojemności sorpcyjnej gleby w porównaniu z pozostałymi kombinacjami nawożenia. Przy tym nawożeniu gleba osiągnęła pojemność sorpcyjną powyżej 8,0 cmol(+)/kg, co świadczy już o dobrych warunkach sorpcyjnych.

Stwierdzono wysokie różnice pomiędzy całkowitą zawartością cynku, kadmu i ołowiu a ich formami oznaczonymi w 1 M HCl i 0,01 M CaCl₂. Zastosowane nawożenie nie miało znaczącego wpływu na zmianę całkowitej zawartości Zn i Cd, lecz pod wpływem wprowadzonych do gleb substratów istotnie zmieniła się zawartość form bioprzyswajalnych tych metali. Zastosowany preparat nawozowy (O+W+P) skutecznie wpłynął na unieruchomienie Zn, Cd i Pb w glebie, o czym świadczy zmniejszenie rozpuszczalności tych metali w 0,01 M CaCl₂ i 1 M HCl. W efekcie końcowym nastąpiło istotne obniżenie zawartości metali w biomase ślazu pensylwańskiego. Również stosowanie samych osadów, mimo iż spowodowało najwyższe stężenie metali ciężkich w glebie, w większości przypadków nie wywoływało najwyższego pobierania metali ciężkich przez rośliny. Było to efektem poprawy warunków sorpcyjnych i podwyższenia pH gleby, co spowodowało ograniczenie mobilności i biodostępności metali ciężkich.

Podziękowania

Praca została przygotowana w ramach BS-PB-401-306-11.

Literatura

- [1] Gębski M., Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich przez rośliny, *Post. Nauk Roln.* 1998, 5, 3-16.
- [2] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, Wyd. II, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.

- [3] Sady W., Smoleń S., Wpływ czynników glebowo-nawozowych na akumulację metali ciężkich w roślinach, X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe Efektywność stosowania nawozów w uprawach ogrodniczych, Wyd. Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań 2004, 269-277.
- [4] Stańczyk-Mazanek E., Piątek M., Kępa U., Wpływ następczy osadów ściekowych stosowanych na glebach piaszczystych na właściwości kompleksu sorpcyjnego, Rocznik Ochrona Środowiska 2013, 15, 3, 2437-2451.
- [5] Kościk B., Surowce energetyczne pochodzenia rolniczego, Wyd. Nauk. Państwowej Wyższej Szkoły Zawodowej w Jarosławiu, Jarosław 2007.
- [6] Ociepa-Kubicka A., Pachura P., Wykorzystanie osadów ściekowych i kompostu w nawożeniu roślin energetycznych na przykładzie miskanta i ślázowca, Rocznik Ochrona Środowiska 2013, 15, 3, 2267-2278.
- [7] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 13 lipca 2010 r., DzU Nr 137, poz. 813.
- [8] Karczewska A., Kabała C., Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin, Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław 2008.
- [9] Kabata-Pendias A., Soil-plant transfer of trace elements an environmental issue, Geoderma 2004, 122, 143-149.
- [10] Majewska M., Kurek E., Mikroorganizmy - czynnikiem modyfikującym stężenie kadmu w roztworze glebowym, Post. Nauk Roln. 2002, 1, 3-13.
- [11] Wysokiński A., Kalembasa S., Wpływ kompostów z osadów ściekowych z tlenkiem wapnia i popiołem z węgla brunatnego na zawartość wapnia i magnezu w roślinach, Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Roln. 2006, 512, 669-677.
- [12] Mercik S. (red.), Chemia rolna, Wyd. SGGW, Warszawa 2004.
- [13] Kowalik P., Ochrona środowiska glebowego, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001.
- [14] Gasco G., Martinez-Inigo M., Lobo M., Soil organic matter transformation after a sewage sludge application, EJEAFChE 2004, 3, 716-723.
- [15] Wang X., Chen T., Ge Y., Jia Y., Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors. Journal of Hazardous Materials 2008, 160, 554-558.
- [16] Marcinkowski T., Przetwarzanie osadów ściekowych w procesie wapnowania, Zakład Poligraficzny Moś-Luszek, Poznań, 2010.
- [17] Bień J. B., Kowalczyk M., Kamizela T., Mrowiec M., The influence of ultrasonic disintegration aided with chemicals on the efficiency of sewage sludge centrifugation, Environment Protection Engineering 2010, 36, 1, 35-43.
- [18] Sobik-Szołtysek J., Jabłońska B., Possibilities of joint management of sewage sludge and dolomite post-flotation waste, Ecological Chemistry and Engineering S, 2010, 17, 2, 149-159.
- [19] Zabochnicka-Świątek M., Stępiak L., Stańczyk-Mazanek E., Hazard evaluation of the inorganic contaminants (B, Ba, Sr, Cu, Zn) expansion under various pH values in the Quaternary Aquifer, XVI Konferencja Naukowo-Techniczna nt. Gospodarka odpadami w gminach - technologie, problemy i wyzwania pod patronatem Komitetu Inżynierii Środowiska PAN, Ustroń 2010, Polish Journal of Environmental Studies, Vol. 2, Series of Monographs, HARD, 255-260.
- [20] Mercik S., Stępień W., Gębski M., Pobieranie przez rośliny oraz rozpuszczalność Cu, Zn, Pb i Cd w różnych roztworach ekstrakcyjnych w zależności od zakwaszenia gleby, Zeszyty Problemowe Postępu Nauk Roln. 2003, 493, 913-921.
- [21] Kalembasa S., Tengler S., Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska, Wyd. Akademii Podlaskiej, Siedlce 2004.
- [22] McGowen S.L., Basta N.T., Brown G.O., Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. Environmental Quality 2001, 30, 493-500.
- [23] Ruttens A., Mench M., Colpaert J.V., Boisson J., Carleer R., Vangronsveld J., Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil, Environmental Pollution 2006, 144, 524-532.

- [24] Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J., Bolan N.S., Role of assisted natural remediation in environmental cleanup, *Geoderma* 2004, 122, 121-142.
- [25] Blake L., Goulding K.W.T., Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and vegetation of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station, UK, *Plant and Soil* 2002, 240, 235-251.
- [26] Van Gestel C.A.M., Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils, *Science of the Total Environment* 2008, 406, 385-394.
- [27] Clemente R., Walker D.J., Roig A., Bernal M.P., Heavy metal bioavailability in a soil affected by mineral sulphides contamination following the mine spillage at Aznalcóllar, *Biodegradation* 2003, 14, 1999-2004.
- [28] McGrath S.P., Zhao F.J., Lombi E., Phytoremediation of metals, metalloids, and radionuclides. *Advances in Agronomy* 2002, 75, 1-56.

Effect of Compound Fertilizers on the Concentration of Heavy Metals in soil and Biomass of Virginia Mallow

The work aimed to evaluate the effects of a fertilizing mixture of sewage sludge, brown coal and brown coal ash (S+BC+BCA) enriched with potassium mineral fertilizer on soil properties with special focus on mobility of heavy metals. The formula of the investigated fertilizing mixture and its dosage was developed and tested by the authors. The composition and the dose of this mixture were adjusted to the requirements of the selected plant (i.e. *Virginia Mallow*), the quality of the soil and legal requirements. The effects of fertilization with this mixture were compared with (1) sewage sludge (S), (2) mixture of sewage sludge and mineral fertilizers (S+NPK), (3) mixture of brown coal and mineral fertilizers (BC+NPK), and (4) mineral fertilizers (NPK). The soil used in the experiments was sampled from the area in close vicinity to *Huta Częstochowa* steel works. The sampled soil showed low contamination with zinc and cadmium (IIⁿ) and elevated concentration of lead (Iⁿ). The effects of fertilization on soil pH and sorption properties, concentration of heavy metals in soil and plants were determined. The investigated types of fertilization had insignificant influence on soil pH but after reaching the geochemical equilibrium the soils fertilized with S+BC+BCA, S and S+NPK showed pH of 6,0 - which is sufficient for light soils. Fertilization of soil with sewage sludge, brown coal and mixture of sewage sludge and brown coal resulted in the increase in sorption properties of the soil. The sorption capacity of the soil without any fertilization was about 5.8 cmol(+)/kg, and after the treatment with S+BC+BCA is was about 8.0 cmol(+)/kg. This means that such soil shows good properties for storage of nutrients. The applied fertilizers did not significantly change the total concentration of Zn, Cd and Pb in soil, and thus the classification of soil did not change in terms of contamination with these metals. Significant differences in the total concentration of zinc, cadmium and lead and their forms determined in 1 M HCl and 0.01 M CaCl₂ were observed. The investigated fertilizing mixture (S+BC+BCA) showed the most beneficial properties for mobilization of Zn, Cd and Pb in soil which was indicated by the decrease in solubility of these metals in 0.01 M CaCl₂ and 1M HCl. The obtained results do not indicate that there is a relationship between the total concentration of Zn and Pb in soil and their bioavailability. Only in case of Cd there was a positive correlation between the total concentration of this metal in soil and in plants. Heavy metals uptake by *Virginia Mallow* depended mostly on the concentration of bioavailable forms of these metals. Fertilization with sewage sludge - despite the fact that resulted in the highest concentration of heavy metals in soil - generally did not lead to higher uptake of these elements by plants. The highest concentration of heavy metals was observed in plants grown on the control soil and the soil fertilized with NPK, and this was not related to the highest concentration of metals in soils for these types of fertilization.

Keywords: sewage sludge, heavy metals, waste, Virginia Mallow