

Monika SKOWROŃSKA¹ i Tadeusz FILIPEK¹

NAWOZOWE WYKORZYSTANIE WYWARU GORZELNIANEGO FERTILIZING USE OF STILLAGE

Abstrakt: W pracy przedstawiono ocenę wartości nawozowej wywarów pochodzących z różnych gorzelnii położonych we wschodniej Polsce. W doświadczeniu polowym badano wpływ stosowania wywaru gorzelnianego na wybrane właściwości gleby lekkiej (pH, kwasowość hydrolityczną i zawartość przyswajalnych form P i K). Kationową pojemność wymienną (CEC) obliczono przez zsumowanie kationów zasadowych i kwaśnych. Schemat doświadczenia obejmował 3 bloki, w których wyodrębniono losowo 6 obiektów: obiekt kontrolny, bez nawożenia (0), nawożenie mineralne NPK (NPK), słoma + azot (S+N), słoma + wywar gorzelniany melasowy (S+W), wywar gorzelniany melasowy (W), obornik (FYM). Aplikacja wywaru gorzelnianego na glebie lekkiej miała korzystny wpływ na CEC, zawartość wymiennych kationów i dostępnych form P i K. Stwierdzono, że wywar oddziaływał podobnie na właściwości chemiczne gleby jak nawozy mineralne; w przypadku kształtowania niektórych parametrów, takich jak CEC, dorównywał tradycyjnym nawozom naturalnym. W warunkach nawożenia wywarem nie obserwowano poważnego ryzyka zakwaszenia gleby.

Słowa kluczowe: wywar gorzelniany, pH, kationowa pojemność wymienna, przyswajalne formy P i K

Wywary gorzelniane są produktem ubocznym w procesie wytwarzania alkoholu etylowego z surowców bogatych w węglowodany proste i złożone (zboża, ziemniaki, buraki cukrowe, melasa). W Polsce głównym substratem wykorzystywanym do produkcji etanolu jest żyto, pszenica i kukurydza. Jednak w obecnej sytuacji rynkowej tanie surowce (np. odpady z przemysłu rolno-spożywczego) zyskują również na znaczeniu. Najwygodniejszymi substratami fermentacji etanolowej są surowce cukrowe, zawierające składniki przyswajane przez drożdże, a więc w przeciwieństwie do surowców skrobiowych, niewymagające przeprowadzania hydrolizy chemicznej lub enzymatycznej. W skali globalnej udział etanolu wytwarzanego z surowców cukrowych kształtuje się na poziomie 47%. W Polsce około 25% produkcji alkoholu etylowego otrzymuje się z melasy buraczanej.

Na jeden litr wytworzonego spirytusu powstaje od 9 do 14 dm³ wywaru gorzelnianego. Charakteryzuje się on się wysoką zawartością substancji organicznej podatnej na biodegradację (wskaźnik ChZT waha się w granicach 15÷176 g O₂ dm⁻³) [1, 2]. Wywary gorzelniane zawierają, oprócz związków organicznych węgla (C_t), mineralne składniki pokarmowe niezbędne dla roślin, co pozwala na ich wykorzystywanie za pomocą procesu odzysku R10 - rozprowadzanie na powierzchni ziemi w celu nawożenia lub ulepszenia gleby. Cechą wspólną wywarów jest zbyt mała zawartość fosforu w stosunku do azotu i potasu oraz stosunkowo duża zawartość C_t [3]. Niektórzy autorzy zwracają uwagę na niebezpieczeństwo związane z nadmierną kumulacją potasu w przypadku nawożenia tym odpadem roślin uprawianych na cele paszowe.

Azot występuje w wywarach głównie w formie białkowej i jego przyswajalność dla roślin zależy przede wszystkim od tempa procesów mineralizacji w glebie [4, 5]. Porównując wartość nawozową 3 wywarów gorzelnianych: żytniego, ziemniaczanego

¹ Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, ul. Akademicka 15, 20-950 Lublin, tel. 81 445 69 95, fax 81 445 66 64, email: monika.skowronska@up.lublin.pl

i melasowego, należy stwierdzić, że największą zawartość węgla organicznego oraz najszerszy stosunek C:N obserwowano w glebach nawożonych wywarem z melasy, następny w kolejności był wywar żytni i ziemniaczany. Ograniczeniem w stosowaniu wywaru gorzelnianego może być jego niskie pH. Odpad ten ma odczyn kwaśny z tendencją do bardzo kwaśnego w miarę rozwoju fermentacji. Obecne w wywarach kwasy organiczne odpowiedzialne za kwaśny odczyn ulegają w glebach biodegradacji, której produktami końcowymi są CO_2 i H_2O . Stąd też przy częstym stosowaniu tego odpadu zaleca się jego stabilizację za pomocą mlecza wapiennego [3, 6, 7].

Dogłębowe stosowanie wywarów gorzelnianych stwarza warunki do recyklingu składników mineralnych w części sektora rolniczego, co z jednej strony może przyczynić się do poprawy bezpieczeństwa środowiska rolniczego i estetyki krajobrazu, a z drugiej zredukować w skali lokalnej koszty związane ze stosowaniem nawozów mineralnych.

Celem pracy była ocena wartości nawozowej wywarów pochodzących z różnych gorzelnii położonych we wschodniej Polsce.

Materiał i metody

W okresie zimowym 2008 roku pobrano próbki wywarów gorzelnianych (melasowych z dodatkiem zbożowych) z Podlaskich Gorzelnii Sp. z o.o. i Gorzelnii Leopoldów Sp. z o.o. i oznaczono w nich: pH metodą potencjometryczną oraz zawartość makroelementów i pierwiastków śladowych po uprzednim zmineralizowaniu na mokro. Całkowitą zawartość azotu w wywarach oznaczono metodą destylacyjną po wcześniejszej mineralizacji w stężonym H_2SO_4 .

Ścisłe trzyletnie doświadczenie polowe założono metodą bloków losowych na glebie bielcowej właściwej o składzie granulometrycznym piasku gliniastego według klasyfikacji PTG z 2008 roku. Schemat doświadczenia obejmował 3 bloki, w których wyodrębniono losowo 6 obiektów: obiekt kontrolny, bez nawożenia (0); nawożenie mineralne NPK (NPK); słoma + azot (S+N); słoma + wywar gorzelniany melasowy (S+W); wywar gorzelniany melasowy (W); obornik (FYM). Substancje odpadowe zastosowano na początku doświadczenia raz na trzy lata. Słomę i obornik przyorano jesienią, natomiast wywar i nawozy mineralne wniesiono do gleby wiosną. Dawki odpadów organicznych obliczono na podstawie ilości azotu ogólnego wnoszonego z dawką obornika 25 Mg ha^{-1} , tj. ok. $125 \text{ kg N}_t \text{ ha}^{-1}$. Dawka azotu mineralnego dodanego do słomy stanowiła 1,2% suchej masy zastosowanego odpadu. Dawki nawożenia mineralnego ustalono na podstawie zaleceń nawozowych. Roślinami testowanymi były w I roku - owies bezplewkowy odmiany *Akt* (po zbiorze owsa wysiano łubin żółty odmiany *Juna*, który przyorano późną jesienią), w II roku ziemniaki jadalne odmiany *Sante*, w III roku pszenica ozima odmiany *Mewa*.

W próbkach glebowych pobranych po zbiorach roślin testowych oznaczono: *pH* w $1 \text{ mol KCl dm}^{-3}$ (pH_{KCl}) metodą potencjometryczną, *kwasowość hydrolityczną* (Hh) metodą Kappena, *kationową pojemność wymienną* (CEC) (na podstawie kwasowości hydrolitycznej i zawartości kationów oznaczonych w wyciągu octanu amonu), zawartość przyswajalnego fosforu i potasu metodą Egnera-Riehma.

Uzyskane dane opracowano statystycznie za pomocą analizy wariancji z półprzedziałami ufności Tukeya przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

Wyniki i ich analiza

Obecność w wywarze licznych związków mineralnych oraz substancji organicznej umożliwia jego nawozowe wykorzystanie. Analiza zawartości makroelementów w wywarach wskazuje na różnice w ich składzie chemicznym; największym wahaniom podlegała zawartość azotu i magnezu (tab. 1). Cechą charakterystyczną badanych materiałów odpadowych był stosunkowo niski udział aktywnej formy azotu mineralnego N-NH₄, stanowiącej od 5 do 12% zawartości azotu ogólnego. Z uwagi na potrzeby pokarmowe roślin wszystkie analizowane wywary wykazywały niską zawartość fosforu.

Tabela 1
Zawartość podstawowych składników pokarmowych oraz pH w wywarach gorzelnianych

Content of essential nutrients and pH in stillage

	pH	N _{NH4}	N	P	Ca	Mg
	[kg m ⁻³]					
GB*	4,01	0,18	1,90	0,30	1,03	0,16
GL	4,70	0,09	2,48	0,12	0,88	0,03
GS	4,32	0,16	2,61	0,20	1,44	0,07
GW	3,85	0,28	3,33	0,30	1,12	0,16
DL	3,4÷5,4	0,3÷0,8	3,0÷5,3	0,3÷0,6	0,9÷2	0,03÷0,5

*GB: Gorzelnia Bojanówka; Bojanówka Distillery, GL: Gorzelnia Leopoldów; Leopoldów Distillery, GS: Gorzelnia Suchowola; Suchowola Distillery, GW: Gorzelnia Witulin; Witulin Distillery, DL: Dane literatrowe; Literature data **brak danych, (...) no available data

Badane wywary gorzelniane cechowały się również niskimi zawartościami metali ciężkich (tab. 2), które nie przekraczały dopuszczalnych zawartości ustanowionych dla odpadów wykorzystywanych zgodnie z procesem odzysku R10 (Rozprowadzanie na powierzchni ziemi w celu nawożenia lub ulepszenia gleby) [8].

Tabela 2
Zawartość pierwiastków śladowych w wywarach gorzelnianych

Content of trace elements in stillage

	Cd	Pb	Ni	Zn	Cu	Cr	Hg
	[g m ⁻³]						
GB*	< 0,08	< 0,40	< 0,40	3,23	0,92	0,49	0,0015
GL	<0,08	<0,43	0,81	8,65	0,40	b.d.	b.d.
GS	< 0,08	< 0,40	< 0,40	3,64	0,93	0,49	0,0012
GW	< 0,08	< 0,40	< 0,40	5,37	1,29	0,92	0,0012
DL	ślady	ślady	ślady	5,5	2,6	0,80	ślady

*GB: Gorzelnia Bojanówka; Bojanówka Distillery, GL: Gorzelnia Leopoldów; Leopoldów Distillery, GS: Gorzelnia Suchowola; Suchowola Distillery, GW: Gorzelnia Witulin; Witulin Distillery, DL: Dane literatrowe; Literature data

Doglebowe stosowanie wywaru samego i z dodatkiem słomy oddziaływało na zmiany właściwości fizykochemicznych i chemicznych gleby lekkiej (tab. 3).

Wywar, uznawany za odpad zakwaszający, nie wywierał wyraźnego wpływu na wartość wskaźnika pH. Stosunkowo niskim wartościom pH gleby odpowiadały większe wartości kwasowości hydrolitycznej, nie stwierdzono przy tym istotnego wpływu wywaru.

Najprawdopodobniej było to związane ze znacznymi zdolnościami buforowymi substancji organicznej wprowadzanej wraz z nim i ze słomą. Według niektórych autorów [9, 10], kierunek i zakres wpływu zewnętrznej substancji organicznej na zakwaszenie gleb uzależniony jest od ilości i jakości stosowanych materiałów i od właściwości gleb.

Pojemność sorpcyjna gleby nawożonej wywarem była istotnie większa w porównaniu z obiektem kontrolnym. Dodatkowe ilości związków humusowych, wnoszone wraz z tym odpadem i/lub pojawiające się w glebie jako produkt nowej ich syntezy (humifikacji), niewątpliwie odegrały rolę w kształtowaniu właściwości sorpcyjnych gleby.

Znaczna część fosforu i potasu wniesiona w wywarze pozostawała w puli łatwo dostępnej dla roślin, o czym może świadczyć wzrost zawartości dostępnych form fosforu i potasu w glebie nawożonej wywarem.

Tabela 3

Właściwości gleby podczas doświadczenia (średnie z trzech lat)

Table 3

Soil properties during experiment (mean values for three years)

	0*	NPK	FYM	S + N	S + W	W
pH	5,0 ^a	4,5 ^a	4,6 ^a	4,6 ^a	4,7 ^a	4,8 ^a
Hh** [cm ₍₊₎ kg ⁻¹]	2,050 ^a	2,649 ^a	2,690 ^a	2,717 ^a	2,488 ^a	2,593 ^a
CEC*** [cm ₍₊₎ kg ⁻¹]	3,683 ^a	4,166 ^{ab}	4,935 ^c	4,454 ^{bc}	4,108 ^{ab}	4,546 ^{bc}
ISOC**** [g kg ⁻¹]	1,1 ^a	2,5 ^a	5,0 ^a	3,4 ^a	3,0 ^a	4,3 ^a
Available-P [mg kg ⁻¹]	40,80 ^a	44,53 ^a	43,40 ^a	47,10 ^a	46,77 ^a	44,60 ^a
Available-K [mg kg ⁻¹]	56,17 ^a	82,67 ^a	118,43 ^a	91,83 ^a	115,17 ^a	109,33 ^a

*0: obiekt kontrolny; control treatment; NPK: nawożenie mineralne NPK; NPK mineral fertilization; FYM: obornik; farmyard manure; S + N: słoma + azot; straw + mineral nitrogen; S + W: słoma + wywar; straw + beet vinasse; W: wywar; beet vinasse. **Hh: kwasowość hydrolytyczna; hydrolytic acidity, **CEC: Kationowa pojemność wymienna; Cation Exchange Capacity *** ISOC: Przyrost zawartości węgla organicznego w glebie w stosunku do wartości początkowej; The increase of organic carbon in the soil related to its initial value. Oznaczenie wartości różnymi literami wskazuje na istotne różnice statystyczne między liczbami przy $P < 0,05$; Different letters following the figures indicate a significant difference at $P < 0,05$

Wnioski

1. Wywary gorzelniane charakteryzowały się zróżnicowaniem składu chemicznego i niskimi zawartościami metali ciężkich, które nie przekraczały dopuszczalnych zawartości ustanowionych dla odpadów wykorzystywanych zgodnie z procesem odzysku R10.
2. Aplikacja wywaru gorzelnianego na glebie lekkiej miała korzystny wpływ na kationową pojemność wymienną i zawartość dostępnych form fosforu i potasu.
3. Wywar oddziaływał podobnie na właściwości chemiczne gleby jak nawozy mineralne, a w przypadku kształtowania niektórych parametrów, takich jak CEC, dorównywał tradycyjnym nawozom naturalnym.
4. W warunkach nawożenia wywarem nie obserwowano poważnego ryzyka zakwaszania gleby.

Literatura

- [1] Ryznar-Luty A, Cibis E, Krzywonos M. Metody zagospodarowania wywaru melasowego - praktyka gospodarza i badania laboratoryjne. Arch Gosp Odpad Ochr Środow. 2009;11(2):19-32.

- [2] Bustamante MA, Pèrez-Murcia MD, Paredes C, Moral R, Pèrez-Espinosa A, Moreno-Caselles J. Short-term carbon and nitrogen mineralization in soil amended with winery and distillery organic wastes. *Bioresour Technol.* 2007;98:3269-3277. DOI: 10.1016/j.biortech.2006.07.013.
- [3] Łabętowicz J, Stępień W, Gutowska A. Porównanie wartości nawozowej trzech wywarów gorzelnianych: ziemniaczanego, żytniego i melasowego w doświadczeniach mikropoletkowych. *FoU Univ Agric Stetin.* 200 Agriculture. 1999;77:213-218.
- [4] Gemtos TA, Chouliaras N, Marakis S. Vinasse rate, time of application and compaction effect on soil properties and durum wheat crop. *J Agric Eng Res.* 1999;73:283-296. DOI: 10.1006/jaer.1999.0419.
- [5] Milewski J, Sarnecka J, Zalewska T, Łabętowicz J. Wywar z gorzelnian - wartościowy produkt uboczny czy odpad? *Przem Ferment Owoc - Warzyw.* 2001;7:23-25.
- [6] Parnaudeau V, Condom N, Oliver R, Cazevieuille P, Recous S. Vinasse organic matter quality and mineralization potential, as influenced by raw material, fermentation and concentration processes. *Bioresour Technol.* 2008;99:1553-1562. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.04.012.
- [7] Tejeda M, Moreno JL, Hernandez MT, Garcia C. Application of two beet vinasse forms in soil restoration: effects on soil properties in an arid environment in southern Spain. *Agricult Ecosyst Environ.* 2007;119:289-298. DOI: 10.1016/j.agee.2006.07.019.
- [8] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 kwietnia 2011 r. w sprawie odzysku R10. *DzU* 2011, Nr 56, poz. 476.
- [9] Whalen JK, Chang C, Clayton GW, Carefoot JP. Cattle manure amendments can increase the pH of acid soils. *Soil Sci Soc Am J.* 2000;64:962-966.
- [10] Robles-González V, Galíndez-Mayer J, Rinderknecht-Seijas N, Poggi-Valardo HM. Treatment of mezcals vinasses: A review. *J. Biotechnol.* 2012;157:524-546. DOI: 10.1016/j.jbiotec.2011.09.006.

FERTILIZING USE OF STILLAGE

Department of Agricultural and Environmental Chemistry, University of Life Sciences in Lublin

Abstract: The paper presents an assessment of the fertilizing value of stillage originated from different distilleries located in eastern Poland. On the basis of a field experiment, the influence of beet molasses stillage (*beet vinasse* - BV) application on the selected properties (pH, the hydrolytic acidity, the concentration of available forms of P and K) of light soil was investigated. The cation exchange capacity (CEC) was calculated by summation of the base and acidic cations. The scheme of the experiment consisted of three blocks with 6 randomized treatments each: control treatment, without fertilization (0), NPK mineral fertilization (NPK), farmyard manure (FYM), straw + mineral nitrogen (S + N), straw + beet vinasse (S + W) and beet vinasse (W). The application of beet vinasse to the light soil had a positive effect on CEC, exchangeable cations and available P and K contents. It was found that BV application had a similar effect on chemical properties of soils to those caused by inorganic fertilizers; in the case of some properties such as CEC it was equivalent to traditional organic fertilizers. Serious risks of acidification under conditions of BV application were not observed.

Keywords: stillage, pH, cation exchange capacity, available forms of P and K