

Ewa OCIEPA¹, Piotr PACHURA², Agnieszka OCIEPA-KUBICKA²

¹ Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Środowiska
ul. Brzeźnicka 60a, 42-200 Częstochowa, e-mail: eociepa@is.pcz.czyst.pl

² Politechnika Częstochowska, Wydział Zarządzania
al. Armii Krajowej 19B, 42-200 Częstochowa
e-mail: agnieszkaociepa22@wp.pl

Wpływ niekonwencjonalnego nawożenia na migrację metali ciężkich w układzie gleba-roślina

W pracy testowano mieszankę 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 Zn, Cd i Pb w glebie. Skład i dawka nawozu zostały dostosowane do wymagań uprawianej rośliny (spartiny preriowej), jakości nawożonej gleby i obowiązujących przepisów. Efekty nawożenia powyższą mieszaniną substratów porównano z nawożeniem samymi osadami (O), z mieszaniną osadów i nawozów mineralnych (O+NPK), z mieszaniną węgla brunatnego i nawozów mineralnych (W+NPK) oraz z działaniem samych nawozów mineralnych (NPK). 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. Gleba nienawożona charakteryzowała się pojemnością sorpcyjną ok. 5,8 cmol(+)/kg, a po zastosowaniu nawożenia O+W+P użytkowała pojemność ok. 8,0 cmol(+)/kg, co kwalifikuje ją do dobrych pod względem zdolności do magazynowania składników pokarmowych. Preparaty nawozowe (O+W+P) i (W+NPK) wpłynęły 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 spartinę preriową było zależne przede wszystkim od zawartości form biodostępnych metali. Stwierdzono wyższą zawartość wszystkich metali w korzeniach roślin w porównaniu do ich części nadziemnej. Zawartość Pb w korzeniach była kilkadziesiąt razy większa, natomiast kadmu i cynku maksymalnie 2-3 razy większa niż w częściach nadziemnych. Zdecydowanie wyższą translokacją z korzeni do części nadziemnych charakteryzował się kadm i cynk niż ołów. Translokacja ołowiu wynosiła maksymalnie 4,0%.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, metale ciężkie, odpady

Wstęp

Mobilność i biodostępność metali ciężkich w układzie gleba-roślina zależą przede wszystkim od warunków glebowych, gatunku roślin, rodzaju metalu oraz czynników środowiskowych [1, 2]. Wymienione czynniki decydują wspólnie, jaka ilość metali ciężkich zostanie pobrana przez rośliny, a jaka zostanie unieruchomiona w środowisku glebowym. W glebie metale mogą być unieruchamiane na skutek sorpcji wymiennej, biologicznej, chemicznej, fizycznej i mechanicznej [3-6].

Nawożenie może istotnie modyfikować środowisko glebowe poprzez wpływ na pH, zawartość substancji organicznej, pojemność sorpcyjną, zawartość tlenków Fe

i Mn, skład granulometryczny, a tym samym wpływać na przyswajalność metali przez rośliny. Materia organiczna tworzy z metalami ciężkimi związki chelatowe proste lub kompleksowe. Zapobiegają one przemieszczaniu się pierwiastków śladowych, unieruchamiając je w glebie. Należy jednak podkreślić, że wiązanie metali ciężkich przez próchnicę glebową wiąże się z ilością aktywnych miejsc wiązania tego ośrodka. W odniesieniu do substancji próchnicznych dokładna natura miejsc wiązania nie jest znana i dlatego określanie zmian rozpuszczalności metali w określonym środowisku glebowym pod wpływem substancji organicznych jest dobrym wskaźnikiem możliwości ich pobierania przez rośliny [7-10].

W artykule przedstawiono wyniki badań wpływu nawożenia gleby preparatem nawozowym, składającym się z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów z węgla brunatnego, wzbogaconym o mineralny nawóz potasowy, na zawartość Cd, Zn i Pb w środowisku glebowym i w biomase spartiny preriowej. Preparat nawozowy oraz wskazana jego dawka jest opracowaniem własnym autorów pracy. Działanie preparatu porównano z nawożeniem samymi osadami, mieszaniną osadów i nawozów mineralnych, mieszaniną węgla brunatnego i nawozów mineralnych oraz z działaniem samych nawozów mineralnych.

Spośród wielu roślin energetycznych do badań wybrano spartinę preriową z uwagi na dobre przystosowanie do polskich warunków glebowo-klimatycznych. Należy ona do roślin wieloletnich i przy odpowiednim nawożeniu plony mogą sięgać 17÷25 t/ha, a ich wartość opałowa jest porównywalna z drewnem. Ze względu na to, iż jest to gatunek rzadko uprawiany, brak jest w dostępnej autorom literaturze informacji na temat rozwoju roślin przy zastosowaniu niekonwencjonalnego nawożenia. Z uwagi na nieliczne doświadczenia prowadzone w Polsce brak jest również jednoznacznych danych dotyczących właściwości fitoremediacyjnych rośliny.

1. Materiał i metody

1.1. Charakterystyka doświadczenia

Źródłem przedstawionych w pracy wyników było doświadczenie wazonowe prowadzone w warunkach naturalnych od kwietnia 2008 do listopada 2012 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, z których każda 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 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 spartiny preriowej. 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. Scheme of pot experiment

Kombinacje nawożenia	Rodzaj i dawka nawozu
K (kontrola)	kontrola - 40 kg gleby
O (osady ściekowe)	40 kg gleby + 2892 g osadów ściekowych (36 t s.m./ha)
O+W+P (osady + węgiel + popiół)	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 (osady + nawozy mineralne)	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 (węgiel brunatny + nawozy mineralne)	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 (nawozy mineralne)	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, do grupy granulometrycznej piasku słabo gliniastego o odczynie kwaśnym (klasa bonitacyjna IV, kompleks przydatności rolniczej 6). Zawartość 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 (II^o), podwyższoną zawartość ołowiu (I^o).

Do sporządzania mieszanek nawozowych użyto osadów z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych, ustabilizowanych, odwodnionych, o odczynie lekko kwaśnym, 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 [11].

Węgiel brunatny, stanowiący podstawowy komponent zastosowanych mieszanek nawozowych, pochodził z Kopalni Węgla Brunatnego „Bełchatów”, należał do odmian miękkich węgli brunatnych, tzw. węgli ziemistych. Użyty został w postaci

rozdrobionej o średnicy cząstek mniejszej od 3 mm. Zastosowany w doświadczeniu węgiel zawierał 29,8% wody, miał odczyn kwaśny. Właściwości fizyczne i 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 oraz 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. W materiale glebowym lub roślinnym 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 metodą Kappena zgodnie z PN-R-04027.
- Sumę zasadowych kationów w glebie oznaczono zmodyfikowaną metodą Kappena.
- 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).
- Współczynnik biokoncentracji BCF obliczono ze wzoru:

$$BCF = \frac{C_B}{C_G}$$

gdzie:

C_B - stężenie metalu w częściach nadziemnych/podziemnych rośliny, mg/kg,

C_G - stężenie metalu w glebie na początku procesu, mg/kg.

Indeks translokacji T_i (%) obliczono ze wzoru:

$$T_i = C_B/C_K \cdot 100$$

gdzie:

C_B - stężenie metalu w tkankach organów nadziemnych rośliny, mg/kg,

C_K - stężenie metalu w tkankach korzeni roślin, mg/kg.

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.

2. Wyniki badań i dyskusja

2.1. Wpływ nawożenia na właściwości gleby

2.1.1. Wpływ nawożenia na pH gleby

Odczyn gleby ma podstawowe znaczenie dla procesów uruchamiania lub immobilizacji pierwiastków śladowych. Mobilność potencjalnie toksycznych metali, takich jak kadm, ołów, nikiel, zmniejsza się wraz ze wzrostem pH gleby na skutek adsorpcji, okluzji lub wytrącania trudno rozpuszczalnych soli metali. Jako przedział optymalny dla procesów biologicznych, związanych z metabolizmem większości gatunków roślin i mikroorganizmów glebowych, przyjmuje się wartości pH od 5,6 do 7,2 [12].

Gleba pobrana do doświadczenia miała odczyn kwaśny (pH w 1 M KCl - 5,5). Nawożenie mineralne (NPK) oraz węglem brunatnym z nawozami mineralnymi (W+NPK) wpłynęło na wzrost pH gleby tylko o ok. 0,1 jednostki, a nawożenie mieszaniną osadów, węgla i popiołów (O+W+P) wywołało wzrost pH 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 w zależności od rodzaju doświadczenia od 0,1 do 0,4 jednostki w porównaniu z glebą nienawożoną. Wpływ zastosowanych substratów na podwyższenie pH gleb był więc niewielki, ale należy podkreślić, że po ustaleniu równowagi geochemicznej gleby wzbogacane O+W+P, O i O+NPK uzyskały wartość pH zbliżoną do 6,0, którą uważa się za wystarczającą dla gleb lekkich.

2.1.2. Wpływ nawożenia na właściwości sorpcyjne gleby

Poziom odporności gleb na degradację chemiczną zależy od pojemności sorpcyjnej, która jest związana przede wszystkim z rodzajem gleby, ale może być w określonym stopniu modyfikowana poprzez odpowiednie nawożenie. Efektem wzbogacania gleb w substancje próchnicze jest na ogół wzrost pojemności sorpcyjnej gleb, co powoduje uodpornienie gleby na negatywne skutki zanieczyszczeń [13]. Ilość metali ciężkich pobranych z gleby poprzez system korzeniowy roślin zależy w dużej mierze od zdolności unieruchomienia ich przez glebowy kompleks sorpcyjny.

Właściwości sorpcyjne gleby badano dla każdej kombinacji nawożenia przed wysadzeniem i po zbiorze roślin (tab. 2). Wprowadzenie mieszaniny osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów spowodowało wzrost pojemności sorpcyjnej o ok. 3,00 cmol(+)/kg i przyniosło największe efekty w porównaniu z pozostałymi rodzajami nawożenia. Gleba wzbogacona mieszaniną O+W+P charakteryzowała się pojemnością sorpcyjną powyżej 8,0 cmol(+)/kg, co świadczy już o dobrych warunkach sorpcyjnych. Zgodnie z danymi literaturowymi, pojemność sorpcyjna gleb piaszczystych wynosi na ogół od 3,0 do 8,0 cmol(+)/kg [14]. Liczni autorzy podkreślają, że wartość pojemności sorpcyjnej powyżej 6,5 cmol (+)/kg kwalifikuje gleby do dobrych pod względem zdolności do magazynowania składników pokarmowych i immobilizacji metali ciężkich [6, 14-16]. Poprawa warun-

ków sorpcyjnych wiąże się z wprowadzeniem do gleb próchnicy, która w znacznym stopniu poprawia jej właściwości sorpcyjne. Wyniki badań wskazują, że osady ściekowe ze względu na znaczne zawartości substancji organicznej, wprowadzone szczególnie do gleb lekkich, poprawiają ich strukturę i kompleks sorpcyjny [1, 18-20]. Korzystne oddziaływanie węgla brunatnych na gleby polega przede wszystkim na trwałym wzbogaceniu ich w substancję organiczną [21, 22].

Stopień wysycenia (V) kompleksu sorpcyjnego zasadami, stanowiący procentowy udział kationów zasadowych (Ca^{+2} , K^+ , Mg^{+2} , Na^+) w całkowitej pojemności sorpcyjnej, jest ważną cechą żyzności gleby. Łącznie z pojemnością sorpcyjną może być między innymi wskaźnikiem potencjalnych zdolności gleby do przeciwstawiania się zmianom odczynu (zdolności buforowe) czy też wskaźnikiem zasobności gleby w przyswajalne formy wapnia, magnezu i potasu. Zastosowanie mieszaniny osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów spowodowało znaczny wzrost wysycenia kationami zasadowymi kompleksu sorpcyjnego gleby, wynoszący około 20%, co potwierdza wyraźną poprawę warunków sorpcyjnych. Dla pozostałych kombinacji nawożenia wzrost ten wynosił od kilku do kilkunastu procent (tab. 2).

Tabela 2. Wpływ nawożenia na zmiany właściwości kompleksu sorpcyjnego gleby

Table 2. Effect of fertilization on changes in the properties of the soil sorption complex

Kombinacja nawożenia	S - suma zasadowych kationów wymiennych	T - pojemność sorpcyjna	V - stopień wysycenia kationami zasadowymi
	cmol(+)/kg gleby		%
Po ustaleniu równowagi geochem. przed wysadzeniem roślin			
K	3,00±0,05	5,80	51,7
O	5,80*±0,16	8,30	69,9
O+W+P	6,34*±0,07	8,72	72,7
O+NPK	5,10*±0,05	7,52	67,8
W+NPK	4,60*±0,10	7,38	62,3
NPK	3,66*±0,07	6,50	56,3
Po zakończeniu doświadczenia			
K	2,68±0,03	5,83	46,0
O	5,45*±0,13	8,25	66,1
O+W+P	6,13*±0,10	8,68	70,6
O+NPK	4,55*±0,14	7,25	62,8
W+NPK	4,41*±0,47	7,26	60,7
NPK	3,72*±0,19	6,85	54,3

Istotność przy poziomie ufności: (*)p = 0,05

2.1.3. Wpływ nawożenia na zawartość kadmu, ołowiu i cynku w glebie

W tabelach 3-5 przedstawiono zawartość całkowitą cynku, kadmu i ołowiu oraz form bioprzyswajalnych tych metali w glebie po wprowadzeniu substratów i osiągnięciu równowagi geochemicznej. Zawartość całkowita jest podstawą do oceny stopnia zanieczyszczenia gleb metalami, informuje o ilości metali wprowadzonych z poszczególnymi rodzajami nawożenia. Zdecydowana większość analizowanych przez autorów wyników badań wskazuje, że zawartość form metali ciężkich uznawanych za bioprzyswajalne nie zależy od zawartości całkowitej pierwiastków w glebie, a jest związana przede wszystkim z pH gleby, zawartością materii organicznej czy też pojemnością sorpcyjną gleby [23, 24]. Wobec powyższego, zawartość całkowita pierwiastka nie opisuje jego potencjalnej toksyczności na środowisko glebowo-wodne, natomiast istotna jest jego forma występowania. Ekstrakcja roztworem 0,01 M CaCl_2 została wykonana w celu oznaczenia form metali przyswajalnych przez rośliny. Oznaczenie form rozpuszczalnych w 1 M HCl zostało wykonane w celu określenia form metali potencjalnie przyswajalnych przez rośliny. Należy podkreślić, że 1 M HCl jest znacznie silniejszym roztworem ekstrakcyjnym niż 0,01 M CaCl_2 . Rozpuszcza metale związane z różnymi frakcjami, takimi jak wymienna, węglanowa, tlenkowa i materii organicznej, stąd wysokie różnice w rozpuszczalności metali w zastosowanych roztworach.

Zawartość kadmu rozpuszczalnego w 1 M HCl w glebie po osiągnięciu równowagi geochemicznej w zależności od rodzaju nawożenia stanowiła od 65,28% (W+NPK) do 77,87% (K) zawartości całkowitej. Zawartość kadmu rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl_2 w glebie w zależności od rodzaju nawożenia stanowiła od 4,13% (O+W+P i W+NPK) do 7,37% (K) zawartości całkowitej (tab. 3).

Zawartość cynku rozpuszczalnego w 1 M HCl w glebach po osiągnięciu równowagi geochemicznej w zależności od rodzaju nawożenia stanowiła od 60,37% (O+W+P) do 77,09% (K) 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 2,56% (O+W+P) do 4,84% (K) zawartości całkowitej (tab. 4).

Zawartość ołowiu rozpuszczalnego w 1 M HCl w glebach po osiągnięciu równowagi geochemicznej w zależności od rodzaju nawożenia wynosiła od 41,02% (W+NPK) do 51,00% (K) zawartości całkowitej. Zawartość Pb rozpuszczalnego w 0,01 M CaCl_2 w wynosiła od 0,77% (O+W+P) do 1,46% (K) zawartości całkowitej (tab. 5).

Wyniki badań innych autorów dotyczących stężeń biodostępnych form metali oznaczonych w 0,01 M CaCl_2 są bardzo zróżnicowane. Pogrzeba [25] w glebie bardzo silnie zanieczyszczonej cynkiem, kadmem i ołowiem stwierdziła 16% biodostępnych form kadmu i 3,6% biodostępnych form cynku, natomiast McGowen i inni [26] w glebie również 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. Znacznie wyższe stężenia biodostępnych form Zn, Pb i Cd stwierdzili Ruttens i inni [27] i wynosiły odpowiednio: 38, 2,6 i 46,5%. Wyniki badań Mercik i innych [28]

wskazują, że do roztworu 1 M HCl przechodziło ok. 70% Cd i do 90% zawartości całkowitej Pb.

Tabela 3. Wpływ nawożenia na zawartość kadmu w glebie

Table 3. Effect of fertilization on cadmium content in soil

Kombinacja nawożenia	Zawartość całkowita mg/kg	Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w 0,01 M CaCl ₂	
		mg/kg	% zawartości całkowitej	mg/kg	% zawartości całkowitej
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

Istotność przy poziomie ufności: (*)p = 0,05

Tabela 4. Wpływ nawożenia na zawartość cynku w glebie

Table 4. Effect of fertilization on zinc content in soil

Kombinacja nawożenia	Zawartość całkowita mg/kg	Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w 0,01 M CaCl ₂	
		mg/kg	% zawartości całkowitej	mg/kg	% zawartości całkowitej
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

Istotność przy poziomie ufności: (*)p = 0,05

Tabela 5. Wpływ nawożenia na zawartość ołowiu w glebie

Table 5. Effect of fertilization on lead content in soil

Kombinacja nawożenia	Zawartość całkowita mg/kg	Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w 0,01 M CaCl ₂	
		mg/kg	% zawartości całkowitej	mg/kg	% zawartości całkowitej
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

Istotność przy poziomie ufności: (*)p = 0,05

Zastosowane nawożenie na ogół nie miało znaczącego wpływu na zmianę całkowitej zawartości Zn, Cd i Pb, lecz pod wpływem wprowadzonych do gleb substratów zmieniła się zawartość form bioprzyswajalnych tych metali. Zastosowane dodatki wpłynęły na ograniczenie rozpuszczalności badanych metali w obu użytych roztworach ekstrakcyjnych. Było to wynikiem przede wszystkim istotnego wzbogacenia gleb w materię organiczną, podwyższenia pH gleby, a w efekcie zmiany mobilności i biodostępności metali ciężkich.

Efekty obniżenia rozpuszczalności były zróżnicowane dla poszczególnych metali, rodzajów nawożenia oraz zastosowanych ekstrahentów. Należy jednak podkreślić, że wprowadzenie mieszanin O+W+P oraz W+NPK najkorzystniej wpłynęło na ograniczenie zawartości form rozpuszczalnych Zn, Cd i Pb w 0,01 M CaCl₂ i w 1 M HCl. Obniżenie rozpuszczalności tych metali w 0,01 M CaCl₂ dla O+W+P i W+NPK wynosiło od 40 do 50% w porównaniu z kombinacją kontrolną. Obniżenie rozpuszczalności cynku i kadmu w 1 M HCl dla nawożenia O+W+P i W+NPK było zbliżone i wynosiło: dla cynku około 20%, kadmu około 15%, a dla ołowiu przy nawożeniu W+NPK ok. 20%, przy nawożeniu O+W+P - 10% w porównaniu z kombinacją kontrolną.

2.2. Wpływ nawożenia na zawartość kadmu, ołowiu i cynku w biomasie spartiny preriowej

Stwierdzono wyższą zawartość wszystkich metali w korzeniach roślin w porównaniu do ich części nadziemnej. Dla Pb różnice te były wyjątkowo wysokie. Zawartość Pb w korzeniach była kilkadziesiąt razy większa, natomiast kadmu i cynku maksymalnie 2-3 razy większa niż w częściach nadziemnych. Na tej podstawie można przypuszczać, że dla kadmu i cynku w odróżnieniu od Pb system korzeniowy nie stanowi poważnej bariery. Wysokość kumulacji metali w korzeniach i częściach nadziemnych była zależna przede wszystkim od rodzaju metalu, a w niższym stopniu - od nawożenia gleby. Wyniki badań przedstawione w tabeli 6 dotyczą ostatniego zbioru - czwartego roku.

Tabela 6. Zawartość metali w biomasie spartiny preriowej, mg/kg s.m.

Table 6. The metal content in the biomass of spartina, mg/kg d.m.

Kombinacja nawożenia	Zn		Cd		Pb	
	część nadziemna	korzeń	część nadziemna	korzeń	część nadziemna	korzeń
K	57,3±2,45	86,5±4,23	1,25±0,01	2,72±0,18	2,50±0,10	73,4±2,42
O	51,0*±1,35	97,0*±5,00	1,23*±0,00	2,78±0,10	2,60*±0,13	79,6*±4,00
O+W+P	48,6*±1,10	125,0*±3,54	1,18*±0,03	2,63*±0,02	2,24*±0,89	82,0*±2,12
O+NPK	45,5*±0,98	99,0*±3,40	0,90*±0,02	2,60*±0,13	2,60±0,05	66,3*±0,90
W+NPK	37,4*±1,71	120,3*±9,90	1,22*±0,03	2,65*±0,12	2,10*±0,04	79,9*±0,67
NPK	46,3±3,60	100,6*±2,25	1,33±0,02	2,70*±0,10	2,35*±0,02	69,1±1,00

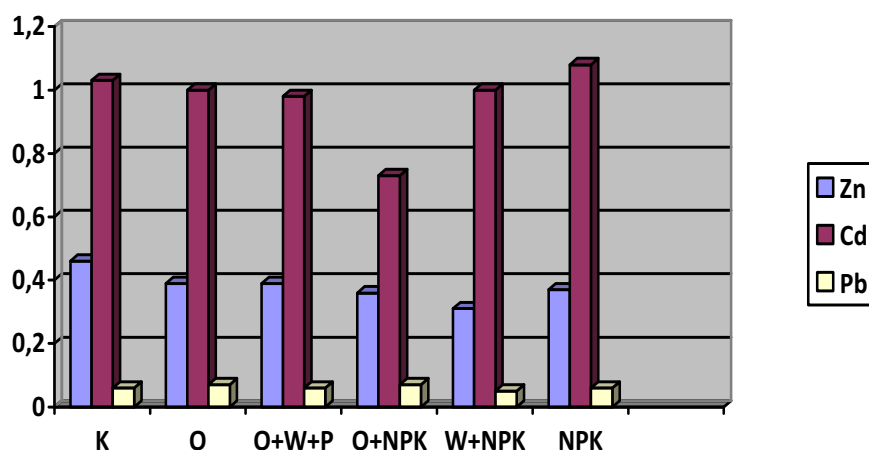
Istotność przy poziomie ufności: (*)p = 0,05

Badania innych autorów wskazują, że trawy dość intensywnie pobierają metale ciężkie i pod wpływem wzrastającego zanieczyszczenia na ogół zwiększają pobór Cd, Pb, Ni, Zn [29, 30]. Cynk, kadm i miedź są przede wszystkim gromadzone w częściach nadziemnych, zaś ołów i nikiel w korzeniach. Zakres stężeń pierwiastków śladowych w trawach mieści się na ogół w przedziałach Cd 0,05÷2,0 mg/kg, Pb 1,0÷10,0 mg/kg, Zn 15÷80 mg/kg [31]. W dostępnej autorom literaturze brak jest szczegółowych badań dotyczących zawartości metali ciężkich w spartynie priowej i oceny tej rośliny pod kątem fitoremediacji gleb słabo zanieczyszczonych Zn i Pb.

2.3. Bioakumulacja i translokacja metali

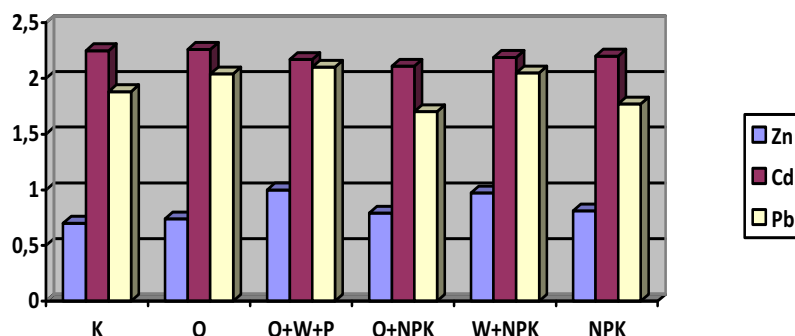
Współczynnik bioakumulacji (BCF) określa potencjał rośliny do kumulacji pierwiastków z uwzględnieniem ich początkowej zawartości w podłożu. Im wyższe wartości przyjmuje, tym wyższą koncentrację pierwiastka stwierdza się w biomase rośliny w odniesieniu do początkowych wartości w podłożu.

Należy podkreślić, że współczynniki bioakumulacji wszystkich badanych metali były znacznie wyższe dla korzeni w porównaniu z częściami nadziemnymi (rys. 1, 2). Korzenie spartiny kumulowały Cd i Pb na poziomie intensywnym przy niewielkim zróżnicowaniu dla poszczególnych rodzajów wzbogacania gleb, natomiast Zn na poziomie średnim. Części nadziemne kumulowały Cd na poziomie intensywnym, Zn na poziomie średnim, a Pb na poziomie słabym. Spośród badanych metali zarówno w częściach nadziemnych, jak i w korzeniach najwyższą kumulacją charakteryzował się kadm. W częściach nadziemnych kumulacja ołowiu była w zależności od nawożenia kilka- lub nawet kilkunastokrotnie niższa niż w korzeniach.



Rys. 1. Współczynniki bioakumulacji - części nadziemne

Fig. 1. Bioaccumulation factors - above-ground parts



Rys. 2. Współczynniki bioakumulacji - korzeń

Fig. 2. Bioaccumulation factors - root

Indeks translokacji T_i informuje o możliwości przemieszczania metali z korzeni do części nadziemnych roślin. Na jego podstawie można ocenić zdolności roślin do fitoekstrakcji. Stopień przemieszczania metali z części podziemnych do nadziemnych zależał od rodzaju metalu i zastosowanego nawożenia (tab. 7). Analizując T_i dla poszczególnych metali, otrzymano zależności $Zn > Cd > Pb$. Translokacja ołowiu była bardzo niska i mieściła się w zakresie od 2,6 do 4,0% w zależności od rodzaju nawożenia. Tak więc mobilność ołowiu w układzie korzeń-część nadziemna była bardzo niska, co ogranicza proces fitoekstrakcji. Badania innych autorów potwierdzają, że ilość ołowiu zatrzymanego w korzeniach może wynosić ok. 90% pobranego metalu [32, 33]. Zdecydowanie wyższa była translokacja cynku i wynosiła od 31,1 do 66,2%, natomiast translokacja kadmu osiągała wartości od 34,6 do 49,3%. Zastosowane nawożenie organiczno-mineralne na ogół ogranicza przemieszczanie cynku, kadmu i ołowiu do części nadziemnych.

Tabela 7. Współczynnik translokacji

Table 7. Translocation factor

Kombinacja nawożenia	Zn	Cd	Pb
K	66,2	46,0	3,6
O	52,6	44,2	3,3
O+W+P	38,9	44,9	2,7
O+NPK	46,00	34,6	4,0
W+NPK	31,1	46,0	2,6
NPK	46,0	49,3	3,4

Wnioski

Nawożenie gleby mieszaniną osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów spowodowało wzrost pojemności sorpcyjnej o ok. 3,00 jednostki $cmol(+)/kg$

i przyniosło największe efekty w porównaniu z pozostałymi rodzajami nawożenia. Gleba wzbogacona mieszaniną O+W+P charakteryzowała się pojemnością sorpcyjną powyżej 8,0 cmol(+)/kg, co świadczy już o dobrych warunkach sorpcyjnych. Zastosowane nawożenie organiczno-mineralne nie miało znaczącego wpływu na zmianę całkowitej zawartości Zn, Cd i Pb, lecz pod jego wpływem zmieniła się zawartość form bioprzyswajalnych tych metali. Wprowadzenie do gleby mieszanin osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołu (O+W+P) oraz węgla brunatnego i nawozów mineralnych (W+NPK) najkorzystniej wpłynęło na ograniczenie zawartości form rozpuszczalnych Zn, Cd i Pb w 0,01 M CaCl₂ i w 1 M HCl. Obniżenie rozpuszczalności Zn, Cd i Pb w 0,01 M CaCl₂ dla O+W+P i W+NPK wynosiło w zależności od metalu i nawożenia od 40 do 50%, natomiast w 1 M HCl od 10 do 20% w porównaniu z kombinacją kontrolną. Ilość metali ciężkich pobieranych przez spartinę preriową zależała przede wszystkim od rodzaju metalu, a w mniejszym stopniu od zastosowanego nawożenia. Stężenie metali ciężkich w częściach nadziemnych badanych roślin było stosunkowo wysokie w porównaniu do traw czy zbóż, ale znacznie niższe niż w hiperakumulatorach. Zawartość metali w częściach nadziemnych spartiny nie była zależna od zawartości całkowitej metali w glebie. Stwierdzono wyższą zawartość wszystkich metali w korzeniach roślin w porównaniu do ich części nadziemnej. Dla Pb różnice te były wyjątkowo wysokie. Zawartość Pb w korzeniach była kilkadziesiąt razy większa, natomiast kadmu i cynku maksymalnie 2-3 razy większa niż w częściach nadziemnych. Współczynniki bioakumulacji wszystkich badanych metali były znacznie wyższe dla korzeni w porównaniu z częściami nadziemnymi. Korzenie spartiny kumulowały Cd i Pb na poziomie intensywnym przy niewielkim zróżnicowaniu dla poszczególnych rodzajów wzbogacania gleb, natomiast Zn na poziomie średnim. Części nadziemne kumulowały Cd na poziomie intensywnym, Zn na poziomie średnim, a Pb na poziomie słabym. Zdecydowanie wyższą translokacją z korzeni do części nadziemnych charakteryzował się kadm i cynk niż ołów. Translokacja ołowiu była bardzo niska i wynosiła maksymalnie 4,0%. Niska mobilność ołowiu w układzie korzeń - część nadziemna ogranicza proces fitoekstrakcji.

Podziękowania

Praca została przygotowana w ramach BS_PB- 401-306-11.

Literatura

- [1] Gasco G., Martinez-Inigo M., Lobo M., Soil organic matter transformation after a sewage sludge application, *EJEAFChe* 2004, 3, 716-723.
- [2] McBride M.B., Toxic metals in sewage sludge amended soil: Has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research* 2003, 8, 5-19.
- [3] Chaney R.L., Malik M., Li Y.M., Brown S.L., Brewer E.P., Angle J.S., Phytoremediation of soil metals, *Current Opinion in Biotechnology* 1998, 8, 279-284.

- [4] Kacprzak M., Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych, seria Monografie nr 128, Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2007.
- [5] Kumpiene J., Lagerkvist A., Maurice Ch., Stabilization of Pb- and Cu-contaminated soil using coal ash and peat, *Environmental Pollution* 2007, 145, 365-373.
- [6] Ociepa E., The effect of fertilization on yielding and heavy metals uptake by maize and virginia fanpetals (*Sida Hermaphrodita*), *Archives of Environmental Protection* 2011, 37, 2, 123-129.
- [7] Paul E.A., Clark F.E., *Mikrobiologia i biochemia gleb*, Przekład E. Kurek i J. Kobus, Wyd. UMCS, Lublin 2000.
- [8] Kabata-Pendias A., Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue, *Geoderma* 2004, 122, 143-149.
- [9] Kabata-Pendias A., Mukherjee A.B., *Trace Elements from Soil to Human*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg 2007.
- [10] Bednarek R., Dziadowiec H., Pokojska U., Prusinkiewicz Z., *Badania ekologiczno-gleboznawcze*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2011.
- [11] Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 13 lipca 2010 r., DzU Nr 137, poz. 924.
- [12] Siebielec G., Smreczek B., Klimkowicz-Pawlas A., Maliszewska-Kordybach B., Terelak H., Koza P., Hryńczuk B., Lysiak M., Mitorski T., Gałązka R., Suszek B., *Monitoring chemizmu gleb ornych w Polsce w latach 2010-2012. Raport końcowy*, Instytut Uprawy Nawożenia i Gleboznawstwa, Państwowy Instytut Badawczy w Puławach, Puławy 2012.
- [13] Chen M., Li X., Yang Q., Zeng G., Zhang Y., Liao D., Liu J., Hu J., Guo L., Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changasha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 160, 324-329.
- [14] Mercik S. (red.), *Chemia rolna*, Wyd. SGGW, Warszawa 2004.
- [15] Kowalik P., *Ochrona środowiska glebowego*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2001.
- [16] Stępień W., Mercik S., Piķuła D., Wpływ substancji organicznej na mobilność metali ciężkich w glebie w doświadczeniu mikropoletkowym, *Rocznik Gleboznawczy* 2004, 55, 4, 149-156.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Kalembara S., Tengler S., Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska, Wyd. Akademii Podlaskiej, Siedlce 2004.
- [22] 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.
- [23] Kabata-Pendias A., Pendias H., *Biogeochemia pierwiastków ślázowych*, Wyd. II, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 1999.
- [24] Van Gestel C.A.M., Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils, *Science of the Total Environment* 2008, 406, 385-394.
- [25] Pogrzeba M., Ograniczenie biodostępności arsenu w glebie silnie zanieczyszczonej metalami ciężkimi, *Rozprawa doktorska*, Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2009.
- [26] 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.

- [27] 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.
- [28] 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 Postępów Nauk Rolniczych* 2003, 493, 913-921.
- [29] Sawicki B., Kościak K., *Trawy i zbiorowiska trawiaste, Rośliny energetyczne*, Wyd. AR, Lublin 2003, 111-135.
- [30] Lubin Y.V., Tychinin D.N., *Phytoremediation in Russia.*, Ed. N. Willey. *Phytoremediation: Methods and Reviews*. Humana Press. 2006, 423-434.
- [31] Wandrasz J., Wandrasz A., Paliwa formowane, Biopaliwa i paliwa z odpadów w procesach termicznych, Wyd. Seidel-Przywecki Sp. z o.o., Warszawa 2006.
- [32] Brzost K., Pielichowska M., Wierzbicka M., Gromadzenie ołowiu w komórkach *Biscutella laevigata* - rośliny hałd ołowiuo-cynkowych, *Obieg pierwiastków w przyrodzie*, Monografia tom III, 2005, 372-377.
- [33] Kubik-Dobosz D., Kłobus G., Burzyński M., *Praktikum z fizjologii roślin*, Wyd. Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław 1994.

Effect of Fertilization Unconventional Migration of Heavy Metals in the Soil-Plant System

The work aims 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 Zn, Cd and Pb in soil. 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. *Spartina pectinata*), 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 (II^o) and elevated concentration of lead (I^o). 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. 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 mixtures (S+BC+BCA) and (BC+NPK) 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 1 M HCl. The obtained results do not indicate that there is a relationship between the total concentration of Zn, Cd and Pb in soil and their bioavailability. Heavy metals uptake by *Spartina pectinata* depended mostly on the concentration of bioavailable forms of these metals. Fertilization with sewage sludge - despite the fact that it resulted in the highest concentration of heavy metals in soil - generally did not lead to higher uptake of these elements by plants. It has been found a higher content of all metals in the roots of the plants in comparison to the above-ground parts. For Pb differences were exceptionally high. The Pb content in the roots was tens of times greater while cadmium and zinc up to 2-3 times higher than in the aerial parts. Significantly higher translocation from the roots to the aerial parts was characterized by cadmium and zinc than lead. Translocation of lead was very low and was up 4.0%.

Keywords: sewage sludge, heavy metals, waste