

WPLYW ODPADOWYCH WĘGLI BRUNATNYCH
I OSADÓW ŚCIEKOWYCH ORAZ ICH MIESZANIN NA ZAWARTOŚĆ
KOBALTU, LITU I GLINU W GLEBIE I ROŚLINIE

Barbara Symanowicz, Stanisław Kalembasa

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Akademia Podlaska
ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce
e-mail: kalembasa@ap.siedlce.pl

Streszczenie. Doświadczenie wazonowe trzyletnie przeprowadzono metodą całkowicie losową. Celem niniejszych badań było prześledzenie zmian w zawartości kobaltu, litu i glinu w materiałach organicznych, w glebie i życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) pod wpływem stosowania węgla brunatnych, osadów ściekowych oraz ich mieszanin. Całkowitą zawartość Co, Li i Al w materiałach organicznych, glebie i suchej masie trawy oznaczono metodą ICP-AES na spektrometrze emisyjnym z indukcyjnie wzbudzaną plazmą, po uprzedniej mineralizacji „na sucho”. Średnia zawartość kobaltu w suchej masie życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) wynosiła 1,39 mg kg⁻¹s.m., litu 53,97 mg kg⁻¹ s.m. i glinu 402,6 mg kg⁻¹. Największą zawartość kobaltu oznaczono w suchej masie rośliny testowej zebranej z obiektu kontrolnego, natomiast litu i glinu z obiektów, na których stosowano odpadowy węgiel brunatny z Konina z osadem z Łukowa.

Słowa kluczowe: odpadowy węgiel brunatny, osad ściekowy, kobalt, lit, glin, życica wielokwiatowa

WSTĘP

Materiały odpadowe takie jak węgle brunatne i osady ściekowe (Gworek, Giercuskiewicz-Bajtlik 2004) są źródłem substancji organicznej, a także makro- i mikroelementów. Mogą one być wykorzystane w nawożeniu niektórych roślin, pod warunkiem, że nie zawierają szkodliwych ilości metali ciężkich i nie są obciążone skażeniem sanitarnym (Rozporządzenie MOŚZNiL 2002, Schüfer, Seifert 2006, Ustawa o odpadach 2001). Po uzyskaniu przez lokalną oczyszczalnię certyfikatu zarządzania środowiskiem 14001 zwiększyły się możliwości rolniczego wykorzystania osadów ściekowych.

Ze względów żywieniowych i zdrowotnych zwierząt ważnymi, ale mało poznаныmi pierwiastkami są kobalt i lit (Gorlach, Gambuś 2000). Kobalt i glin zaliczane są do grupy pierwiastków pożytecznych i niezbędnych dla niektórych roślin (Gorlach 1991), natomiast w przypadku litu nie wykazano dotychczas niezbędności dla wzrostu i rozwoju roślin wyższych (Maciejewska i in. 1992).

Celem niniejszych badań było prześledzenie zmian w zawartości kobaltu, litu i glinu w materiałach organicznych, glebie i życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) pod wpływem stosowania węgla brunatnych i osadów ściekowych oraz ich mieszanin.

MATERIAŁ I METODY

Trzyletnie doświadczenie wazonowe przeprowadzono metodą całkowicie losową w trzech powtórzeniach według schematu przedstawionego w tabeli 1.

Tabela 1. Obiekty doświadczalne

Table 1. Experimental objects

Obiekty – Objects	Kombinacje – Combinations
1	Kontrolny – Control
2	Węgiel brunatny z Sieniawy – Brown coal from Sieniawa
3	Węgiel brunatny z Konina – Brown coal from Konin
4	Osad ściekowy z Siedlca – Sludge from Siedlce
5	Osad ściekowy z Drośdu – Sludge from Drośed
6	Osad ściekowy z Łukowa – Sludge from Łuków
7	Węgiel brunatny z Sieniawy + osad ściekowy z Siedlca Brown coal from Sieniawa + sludge from Siedlce
8	Węgiel brunatny z Sieniawy + osad ściekowy z Drośdu Brown coal from Sieniawa + sludge from Drośed
9	Węgiel brunatny z Sieniawy + osad ściekowy z Łukowa Brown coal from Sieniawa + sludge from Łuków
10	Węgiel brunatny z Konina + osad ściekowy z Siedlca Brown coal from Konin + sludge from Siedlce
11	Węgiel brunatny z Konina + osad ściekowy z Drośdu Brown coal from Konin + sludge from Drośed
12	Węgiel brunatny z Konina + osad ściekowy z Łukowa Brown coal from Konin + sludge from Łuków
13	Obornik – Farmacyard manure

Do wazonów wypełnionych piaskiem gliniastym lekkim (8 kg) dodano odpadowe węgle brunatne, osady ściekowe, ich mieszaniny i obornik w ilości 7,5% masy gleby w wazonie. Nawożenie mineralne stosowano w formie polifo-

ski 8 (przedsiewnie) i saletry amonowej (pogłównie po I i II pokosie) w ilości 1 g N, 1 g P, 1 g K na wazon. Nasiona życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) odmiany *Kroto* wysiewano w ilości 1 g na wazon. W sezonie wegetacyjnym w każdym roku zbierano cztery pokosy trawy. Pobrane próby wysuszono i rozdrobniono. Po zakończeniu eksperymentu pobrano próby gleby, wysuszono i przesiano przez sito o średnicy 1mm. Materiał glebowy i roślinny poddano mineralizacji „na sucho” w piecu muflowym w temperaturze 500-550°C. Uzyskany popiół surowy rozpuszczono w 5cm³ rozcieńzonego HCl w stosunku 1:1 i odparowano na łaźni piaskowej. Zawartość tygla po dodaniu 10 cm³ 10% HCl przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ i uzupełniono do kreski wodą redestylowaną. W tak przygotowanych materiałach oznaczono zawartość Co, Li i Al metodą ICP – AES na spektrofotometrze emisyjnym z indukcyjnie wzbudzaną plazmą (Szczepaniak 2005).

Uzyskane wyniki opracowano metodą analizy wariancji. W przypadku istotnych różnic wykorzystano test Tukey’a przy poziomie istotności $p = 0,05$.

OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

Wykorzystane w badaniach komponenty charakteryzowały się zróżnicowaną zawartością kobaltu, litu i glinu (tab. 2). Najmniejsze ilości kobaltu i glinu oznaczono w oborniku, natomiast litu w piasku gliniastym lekkim. Poziom oznaczonych pierwiastków śladowych nie przekraczał dopuszczalnych norm na ich zawartość w tych materiałach (Pakuła i Kalembasa 2006, Ustawa o odpadach 2001). Największą zawartością kobaltu i glinu charakteryzował się węgiel brunatny z Sieniawy, natomiast litu obornik.

Tabela 2. Zawartość kobaltu, litu i glinu (mg·kg⁻¹ s.m.) w glebie, węglach brunatnych, osadach ściekowych i oborniku użytych w doświadczeniu

Table 2. The content (mg kg⁻¹ D.M.) of cobalt, lithium and aluminium in soil, brown coals, waste activated sludges and FYM used in experiment

Komponent – Component	Zawartość (mg·kg ⁻¹ s.m.) Content (mg kg ⁻¹ D.M.)		
	Co	Li	Al
Piasek gliniasty lekki – Light loamy sand	12,59	3,09	2667,0
Węgiel brunatny z Sieniawy – Brown coal from Sieniawa	9,89	13,69	10532,0
Węgiel brunatny z Konina – Brown coal from Konin	8,92	13,36	7981,0
Osad ściekowy z Siedlec – Sludge from Siedlce	4,45	8,62	5871,0
Osad ściekowy z Drosedu – Sludge from Drosed	5,07	7,93	6123,0
Osad ściekowy z Łukowa – Sludge from Łuków	3,77	6,38	7135,0
Obornik – Farmyard manure	0,76	18,35	755,0

Po zakończeniu doświadczenia wykonano analizy na zawartość kobaltu, litu i glinu w glebie (tab. 3). Duże ilości oznaczonego kobaltu i glinu w glebie po trzyletnim cyklu badań mogą świadczyć o możliwości wykorzystania takiego podłoża do dalszych badań. Zawartość Co, Li i Al oznaczona na obiekcie kontrolnym (piasek gliniasty lekki) znalazła potwierdzenie w badaniach Kalembasy i Wiśniewskiej (2004). Zastosowane w doświadczeniu materiały organiczne (odpadowe węgle brunatne, osady ściekowe, ich mieszaniny i obornik) wpłynęły na zwiększenie kobaltu, litu i glinu w glebie.

Tabela 3. Zawartość (w mg·kg⁻¹s.m.) kobaltu, litu i glinu w glebie po zakończeniu doświadczenia
Table 3. The content (in mg kg⁻¹D.M.) of cobalt, lithium and aluminium in soil after experiment

Obiekty – Objects	Zawartość w mg·kg ⁻¹ s.m. – Content in mg kg ⁻¹ D.M.		
	Co	Li	Al
1	15,25	2,62	3271,6
2	20,08	3,62	4049,6
3	17,20	3,16	3644,0
4	19,30	3,21	3872,9
5	20,51	3,87	4092,5
6	19,92	3,03	4173,7
7	20,50	2,72	2805,7
8	18,24	2,83	3777,0
9	18,13	3,70	3817,7
10	17,19	2,15	3492,5
11	19,35	2,26	4044,1
12	17,04	2,47	3701,6
13	18,55	3,40	3934,1
Średnie – Means	18,56	3,00	3744,4

NIR_{0,05} dla: obiektów 5,49 n.i. n.i. – LSD_{0,05} for: objects n.s. s.

W tabeli 4 przedstawiono zmiany zawartości kobaltu w życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) pod wpływem badanych czynników. Kobalt należy do mikroelementów, których niezbędności dla wzrostu i rozwoju roślin wyższych niemotylkowatych nie wykazano, chociaż obserwuje się czasami jego korzystny wpływ na ich rozwój (Kabata-Pendias i Pendias 2000). Średnia zawartość kobaltu oznaczona w suchej masie życicy wielokwiatowej wynosiła 1,39 mg·kg⁻¹ s.m. Obliczenia statystyczne wykazały istotne zróżnicowanie w zawartości kobaltu pod wpływem badanych czynników oraz ich współdziałania. Istotnie największą ilość

kobaltu ($1,80 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}\text{s.m.}$) oznaczono w życicy zebranej z obiektu kontrolnego. Roślina testowa zebrana z kolejnych obiektów zawierała istotnie mniejsze ilości kobaltu. Analiza wariancji wykazała istotne, systematyczne zwiększanie kobaltu w życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) w poszczególnych latach badań (od $0,62 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ w 1998 roku do $1,83 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ w 2000 roku).

Tabela 4. Zawartość kobaltu (w $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) w życicy wielokwiatowej

Table 4. The content (in $\text{mg kg}^{-1} \text{ D.M.}$) of cobalt in Italian ryegrass

Obiekty Objects	Lata badań – Research years			Średnie Means
	I	II	III	
1	0,90	1,83	2,66	1,80
2	0,63	1,77	1,85	1,42
3	0,49	1,88	1,76	1,38
4	0,64	1,61	1,68	1,31
5	0,54	1,72	1,70	1,32
6	0,53	1,75	1,85	1,38
7	0,57	1,83	1,64	1,35
8	0,58	1,80	1,85	1,44
9	0,67	1,43	1,66	1,25
10	0,67	1,36	1,80	1,28
11	0,62	1,72	1,76	1,37
12	0,57	1,91	1,80	1,43
13	0,67	1,76	1,75	1,39
Średnie – Means	0,62	1,73	1,83	1,39

$\text{NIR}_{0,05}$ dla: obiektów (A) – 0,17 lat (B) – 0,05 interakcji (AxB) – 0,29 (BxA) – 0,20.

$\text{LSD}_{0,05}$ for: objects (A) years (B) interaction (AxB) (BxA)

Obliczenia statystyczne potwierdziły istotną współzależność między zastosowaniem różnych rodzajów odpadów oraz ich mieszanin i latami prowadzenia badań. Oznaczona zawartość kobaltu w przeprowadzonych badaniach mieściła się w zakresie zawartości normalnej w roślinach (Gorlach 1991, Kabata-Pendias i Pendias 2000). Uzyskane wyniki w badaniach własnych były około 3-krotnie wyższe w porównaniu z badaniami (Kalembasa i Wiśniewska 2004), w których wykorzystano podłoże popieczarkowe. W innych badaniach (Antoniewicz i Jasiewicz 2004), w których oceniano zawartość kobaltu w mieszance traw z komonicą zwyczajną uprawianą na osadach ściekowych i popiołach paleniskowych stwierdzono największą ilość tego pierwiastka w mieszance testowej zebranej z obiektu kontrolnego. W celu określenia zależności pomiędzy ilością kobaltu

wprowadzonego do gleby z odpadami a zawartością kobaltu całkowitego w biomacie rośliny testowej obliczono współczynniki korelacji i wyznaczono równania regresji prostej. Uzyskane dane wskazują na istotną ujemną zależność ($r = -0,59^*$) pomiędzy ilością Co wniesionego do gleby z odpadami a zawartością Co w biomacie życicy wielokwiatowej zebranej w I roku badań ($y = 0,74 - 0,03x$).

Średnia zawartość litu w suchej masie rośliny testowej wynosiła $53,97 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ (tab. 5) i była istotnie zróżnicowana w zależności od badanych czynników oraz ich współdziałania. Rozpatrując poszczególne obiekty nawozowe należy stwierdzić, że tylko w życicy wielokwiatowej zebranej z obiektu kontrolnego, obiektu nawozonego węglem brunatnym z Konina i mieszaniną węgla brunatnego z Sieniawy z osadem ściekowym z Drosedu oznaczona zawartość litu mieściła się w zakresie dopuszczalnej ($50 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) ilości tego pierwiastka w paszy (Gorlach 1991). W roślinie testowej z obiektów: 6, 9, 11 i 12 wykazano istotne prze-

Tabela 5. Zawartość litu (w $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) w życicy wielokwiatowej
Table 5. The content (in $\text{mg kg}^{-1} \text{ D.M.}$) of lithium in Italian ryegrass

Obiekty Objects	Zawartość litu w $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ The content of lithium in $\text{mg kg}^{-1} \text{ D.M.}$			Średnie Means
	Lata badań – Research years			
	I	II	III	
1	46,67	46,69	43,15	45,50
2	38,80	60,89	69,14	56,38
3	34,37	59,41	55,70	49,83
4	40,02	58,56	52,63	50,40
5	43,00	73,47	46,27	54,25
6	40,74	57,96	74,53	57,74
7	37,94	54,55	60,19	50,89
8	40,16	60,58	47,32	49,35
9	62,83	58,45	53,17	58,15
10	45,54	53,54	54,24	51,11
11	62,59	49,14	62,12	57,95
12	56,18	64,54	83,43	68,05
13	45,61	58,24	52,40	52,08
Średnie – Means	45,73	58,15	58,04	53,97

$\text{NIR}_{0,05}$ dla: obiektów (A) – 11,62 lat (B) – 3,89 interakcji (AxB) – 20,13 (BxA) – 14,03
 $\text{LSD}_{0,05}$ for: objects (A) years (B) interaction (AxB) (BxA)

kroczenie granicznej zawartości litu. Obliczenia statystyczne wykazały istotne zróżnicowanie w ilości oznaczonego litu w suchej masie trawy pomiędzy I i II oraz I i III rokiem badań. Zawartość tego pierwiastka istotnie wzrosła w II roku badań. Należy przypuszczać, że tak znaczne ilości litu pobranego przez roślinę testową mogły być uwalniane z przestrzeni międzypakietowych minerałów ilastych, połączeń organiczno-mineralnych a także w wyniku wietrzenia minerałów (Kabata-Pendias i Pendias 2000).

Średnia zawartość glinu w życicy wielokwiatowej wynosiła $402,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. (tab. 6) i była istotnie zróżnicowana w zależności od badanych czynników oraz ich współdziałania. W badaniach Antonkiewicza i Jasiewicz (2004) oraz Kalembasy i Wiśniewskiej (2004) uzyskano około 2-krotnie mniejsze ilości tego pierwiastka.

Tabela 6. Zawartość glinu (w $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) w życicy wielokwiatowej
Table 6. The content (in mg kg^{-1} D.M.) of aluminium in Italian ryegrass

Obiekty Objects	Lata badań – Research years			Średnie Means
	I	II	III	
1	402,8	420,0	444,0	422,3
2	450,4	383,1	404,7	412,7
3	402,9	404,0	247,2	351,4
4	543,8	439,5	437,6	473,6
5	563,6	440,4	376,5	460,2
6	378,2	428,8	265,0	357,3
7	432,8	317,8	311,1	353,9
8	33,9,1	359,3	262,9	320,4
9	430,1	493,0	369,2	430,8
10	315,5	445,5	365,8	375,6
11	365,4	370,5	463,6	399,8
12	521,0	635,3	398,1	518,1
13	304,1	480,1	288,8	357,7
Średnie Means	419,2	432,1	356,5	402,6

NIR_{0,05} dla: obiektów (A) – 103,5 lat (B) – 34,7 interakcji (AxB) – 179,4 (BxA) – 125,0
LSD_{0,05} for: objects (A) years (B) interaction (AxB) (BxA)

Istotnie największą zawartość glinu w odniesieniu do pozostałych obiektów oznaczono w suchej masie rośliny testowej nawożonej mieszaniną węgla brunatnego z Konina i osadu ściekowego z Łukowa. Obliczenia statystyczne wykazały istotny spadek poziomu glinu w życicy wielokwiatowej w III roku badań w porów-

naniu do I i II roku badań. Uzyskane wyniki mieściły się w zakresie zawartości normalnej w roślinach (Kabata-Pendias i Pendias 2000).

WNIOSKI

1. Zastosowane odpadowe materiały organiczne oraz ich mieszaniny zwiększyły zawartość kobaltu i glinu w glebie.
2. Odpadowe węgle brunatne, osady ściekowe oraz ich mieszaniny istotnie różnicowały zawartość Co, Li i Al w suchej masie życicy wielokwiatowej.
3. W kolejnych latach badań następował wzrost zawartości Co i Li oraz spadek Al w suchej masie rośliny testowej.
4. Oznaczona zawartość kobaltu i glinu w suchej masie trawy mieściła się w zakresie liczb granicznych dopuszczalnych dla pasz, natomiast litu nieznacznie je przekraczała.

PIŚMIENNICTWO

- Antonkiewicz J., Jasiewicz Cz., 2004. Ocena zawartości wybranych pierwiastków w mieszance traw z komonicą zwyczajną uprawianą na osadach ściekowych i popiołach paleniskowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 502, 705-713.
- Gorlach E., 1991. Zawartość pierwiastków śladowych w roślinach pastewnych jako miernik ich wartości. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 262(34), 13-22.
- Gorlach E., Gambuś F., 2000. Potencjalnie toksyczne pierwiastki śladowe w glebach (nadmiar, szkodliwość i przeciwdziałanie). Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 472, 275-296.
- Gworek B., Giercuskiewicz-Bajtlik M., 2004. Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych w aspekcie ochrony gleb i wód w aktach prawnych Unii Europejskiej i Polski. Roczn. Gleb., LV(2), 151-161.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 2000. Trace Elements in Soils and Plants. (3rd Edition), CRC Press.
- Kalembasa D., Wiśniewska B., 2004. Wykorzystanie podłoża popieczarkowego do rekultywacji gleb. Roczn. Gleb., LV(2), 209-217.
- Maciejewska M., Kotowska J., Cyran A., Jurgiel-Małecka G., 1992. Zawartość litu w mieszankach paszowych stosowanych do skarmiania zwierząt gospodarskich na Pomorzu Zachodnim. Zesz. Nauk. Ar w Szczecinie, LII (152), 47-51.
- Pakuła K., Kalembasa D., 2006. Content of Ti, Ba, Li and their fractions in luvisols. Polish J. Environ. Stud., 15 (2a), 150-153.
- Rozporządzenie MOŚZNIL., 2002. Z dnia 1 sierpnia 2002 w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U.02.134.1140) z dnia 27 sierpnia 2002.
- Schüfer., Seifert M., 2006. Trace Elements Electrolytes. 23, 150-161.
- Szczepaniak W., 2005. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Wyd. PWN, Warszawa, 165-168. Ustawa o odpadach., 2001. Z dnia 27 kwietnia (Dz. U. Nr 62, poz. 628 art. 43).

THE INFLUENCE OF WASTE BROWN COALS, WASTE ACTIVATED
SLUDGES, AND THEIR MIXTURES ON THE CONTENT OF COBALT,
LITHIUM AND ALUMINIUM IN SOIL AND PLANT

Barbara Symanowicz, Stanisław Kalembasa

Soil Science and Plant Nutrition, Academy of Podlasie
ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce
e-mail: kalembasa@ap.siedlce.pl

Abstract. A pot experiment was carried out, over a period of three years, based on the completely randomised model with three replications. The aim of the investigation was estimation of changes in the content of cobalt, lithium and aluminium in organic materials, in soil and in the dry mass of *Lolium multiflorum* Lam. under the influence of brown coal, waste activated sludges, their mixtures and mineral fertilization. The total content of Co, Li and Al in organic materials, soil and in dry mass of grass after dry combustion of samples was determined by ICP-AES method on the spectrometer Optima 3200 RL manufactured by Perkins-Elmer. The mean content of cobalt in tested plants reached 1.39 mg kg^{-1} , lithium 53.97 mg kg^{-1} and aluminium 402.6 mg kg^{-1} . The highest content of cobalt in dry matter of the tested plant, Italian ryegrass, was reached on the control object, while the highest levels of lithium and aluminium were recorded in dry mass of grasses from the objects where mixtures of waste brown coal from Konin and waste activated sludge from Łuków were applied.

Key words: waste brown coal, waste activated sludge, cobalt, lithium, aluminium, Italian ryegrass