

WPLYW NAWOŻENIA MINERALNEGO, OBORNIKIEM I OSADEM
GARBARSKIM NA ZAWARTOŚĆ WYBRANYCH METALI CIĘŻKICH
W ROŚLINACH I GLEBIE

Krzysztof Gondek

Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza, al. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków
e-mail: rrgondek@cyf-kr.edu.pl

Streszczenie. Zastosowane nawożenie nie różnicowało zawartości chromu w roślinach z poszczególnych obiektów. Pomimo znacznej ilości tego pierwiastka wprowadzonej do gleby z osadem garbarskim, jego zawartość zwiększyła się tylko nieznacznie w burakach pastewnych. Zastosowane nawożenie nie zwiększyło zawartości pozostałych metali ciężkich w roślinach ze względu na małe ich koncentracje w zastosowanych nawozach. Działanie odkwaszające nawożenia organicznego zastosowanego w formie obornika i osadu garbarskiego było większe bezpośrednio po zastosowaniu niż po trzech latach badań. Największe różnice w zawartości rozpuszczalnych form badanych metali ciężkich stwierdzono bezpośrednio po zastosowanym nawożeniu. Rozpuszczalność metali ciężkich zależała od rodzaju pierwiastka, a zastosowane nawożenie nie spowodowało nadmiernego uruchomienia badanych metali ciężkich.

S ł o w a k l u c z o w e : nawożenie, roślina, gleba, osad garbarski, metale ciężkie

WSTĘP

Plonowanie roślin uprawnych zależy od wielu czynników – naturalnych i antropogenicznych. Niektóre z nich (gleba, klimat, zabiegi agrotechniczne) mają decydujący wpływ na produktywność roślin. Każdy z nich ulega z czasem przekształceniom. Zmieniają się warunki klimatyczne, spotykamy się coraz częściej z degradacją gleby, a zabiegi agrotechniczne uległy znacznemu uproszczeniu. Dominująca stała się tendencja uzyskiwania maksymalnych plonów, nie zawsze o najwyższej jakości. Dążenie do zwiększania plonów roślin opiera się na działaniu trzech grup czynników: zwiększonego zużycia nawozów zwłaszcza azotowych; postępu hodowlanego (uzyskanie wysoko produkcyjnych odmian roślin); skuteczniejszej ochrony roślin.

Dążenie do uzyskania maksymalnych plonów, nie zwracając uwagi na ich wartość biologiczną doprowadziło do niekorzystnych zjawisk dotyczących zarówno

roślin jak i gleby. Jednym ze sposobów złagodzenia niewłaściwego użytkowania gleby jest stosowanie nawozów organicznych. Najczęściej stosowanym nawozem organicznym jest obornik, którego produkcja drastycznie obniżyła się wraz ze zmniejszeniem pogłównia zwierząt gospodarskich i wprowadzeniem tzw. systemów utrzymania bezściołowego zwierząt [12]. Wobec zaistniałej sytuacji należy poszukiwać możliwości wykorzystania innych źródeł materii organicznej jakimi między innymi są osady ściekowe [7]. Większość dotychczas przeprowadzonych badań dotyczyła osadów pochodzenia komunalnego, niewielka ilość prac poświęcona była oddziaływaniu osadów przemysłowych, w tym garbarskich na plonowanie, skład chemiczny roślin oraz właściwości gleby.

Celem niniejszej pracy było porównanie wpływu zastosowanego nawożenia mineralnego i obornikiem z działaniem osadu garbarskiego pochodzenia chemicznego na zawartość wybranych metali ciężkich (Cu, Cd, Cr, Pb) w roślinach i glebie.

MATERIAŁY I METODY

Doświadczenie polowe prowadzono w latach 1996-98 w Sędziszowie Małopolskim k/Rzeszowa.

Do badań wykorzystano osad z chemicznej oczyszczalni ścieków garbarskich garbarni „Mat” z Cerekwi k/Radomia. Dla porównania działania osadu pochodzenia garbarskiego zastosowano obornik i nawożenie mineralne. Doświadczenie założono metodą losowanych bloków. Powierzchnia poletka wynosiła 24 m². Badania trwały trzy lata i obejmowały 4 obiekty doświadczalne, w czterech powtórzeniach: kontrolny (bez nawożenia), z nawożeniem mineralnym, z obornikiem i osadem garbarskim.

Doświadczenie prowadzono na glebie brunatnej właściwej, średnio zwięzłej, zawierającej 40% części spławialnych. Odczyn zmierzony w roztworze KCl o stężeniu 1 mol·dm⁻³ był równy 5,29. Pojemność sorpcyjna gleby wynosiła 138,6 mmol(+)-kg⁻¹, a kwasowość hydrolityczna 22,9 mmol(+)-kg⁻¹. Gleba ta zawierała 1,70 g N·kg⁻¹ azotu ogólnego, 14,50 g C·kg⁻¹ węgla organicznego, fosforu przyswajalnego 95,9 mg P·kg⁻¹ gleby, a potasu przyswajalnego 109,6 mg K·kg⁻¹ gleby. Zawartości metali ciężkich rozpuszczalnych w mieszaninie HNO₃(V):HClO₄(VII) (2:1) wynosiła (mg·kg⁻¹): Cr 16,14; Zn 53; Mn 856; Cd 0,68; Cu 11,40; Pb 17,04; Ni 17,45 i Fe 28425.

Dawkę osadu ściekowego i obornika zastosowaną jednorazowo w pierwszym roku doświadczenia, ustalono w oparciu o zawartości w nich azotu. Przyjęta dawka wynosiła 100 kg N·ha⁻¹. Dawki fosforu i potasu uzupełniono we wszystkich obiektach nawożonych do jednakowego poziomu w stosunku 1:0,7:1,2. Nawożenie mineralne oraz uzupełniające w pozostałych obiektach, poza obiektem kontrolnym, stosowano w postaci: N – saletry amonowej, P₂O₅ – superfosfatu prostego granulowanego, K₂O – 60% soli potasowej.

Po zastosowaniu nawożenia organicznego kolejno uprawiano: w pierwszym roku – buraki pastewne odmiany „Poly Past”, w drugim roku – ziemniaki odmiany „Koral”, stosując uzupełniające jednakowe nawożenie mineralne w wysokości ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$): 100 kg N, 90 kg P_2O_5 oraz 150 kg K_2O (poza obiektem kontrolnym), w trzecim roku doświadczenia jako roślinę testową wybrano kukurydzę „Koński Ząb”, z przeznaczeniem na zielonkę stosując, jak w roku poprzednim, nawożenie uzupełniające w wysokości ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$): 100 kg N, 70 kg P_2O_5 oraz 120 kg K_2O (poza obiektem kontrolnym).

Zawartość podstawowych składników nawozowych i niektórych metali ciężkich w materiałach organicznych zastosowanych w doświadczeniu przedstawiono w tabeli 1. Zawartość metali ciężkich jak i wskaźników mikrobiologicznych w zastosowanym osadzie garbarskim nie stwarzała niebezpieczeństwa dla środowiska glebowego [17].

Tabela 1. Skład chemiczny obornika i osadu garbarskiego użytych w doświadczeniu
Table 1. Chemical composition FYM and tannery sludge used in experiment

Sucha masa Dry matter $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	N ogólny Total N	P	K	Mg	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd
	Zawartość w suchej masie – Content in dry matter									
	$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$					$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				
Obornik – FYM										
262,5	17,90	4,1	1,1	3,9	8,38	153	150	3,90	9,24	0,55
Osad garbarski – Tannery sludge										
231,7	47,2	0,9	0,1	0,6	4,53	33	400	9,90	18,50	0,07

Po zakończeniu każdego roku badań określano plony roślin (omówione w innej publikacji [8]) oraz pobierano próbki materiału roślinnego i glebowego z każdego poletka oddzielnie. W materiale roślinnym określono suchą masę, po wysuszeniu w suszarce z przepływem gorącego powietrza (temperatura 70°C). Dalsze analizy chemiczne wykonano w średnich ważonych próbkach materiału wysuszonego i zmielonego. Po suchej mineralizacji (450°C przez 5 godz.) i roztworzeniu próbek w kwasie azotowym(V) (1:2) w materiale roślinnym oznaczono zawartość miedzi, kadmu, chromu i ołowiu przy użyciu atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA) z wykorzystaniem aparatu Philips PU 9100X.

W średnich próbkach powietrznie suchej gleby wykonano oznaczenia: pH potencjometrycznie w roztworze KCl o stężeniu $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ oraz pozostałych właściwości fizykochemicznych, których wyniki zaprezentowano we wcześniejszej publikacji [9]. Zawartość metali ciężkich w glebie (Cu, Cd, Pb i Cr) oznaczono: w wyciągu HCl o stężeniu $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ – formy rozpuszczalne [16]. W uzyskanych ekstraktach

zawartość badanych metali ciężkich oznaczono metodą ASA. Wszystkie oznaczenia wykonane w materiale roślinnym i glebowym prowadzono w dwóch równoległych powtórzeniach, a wynik uznawano za wiarygodny jeżeli błąd oznaczenia z obu prób nie przekraczał 5%.

Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej. Dla oznaczeń wykonanych w materiale roślinnym wyliczono odchylenie standardowe oraz współczynnik zmienności (V%) ze względu na wykonywanie analiz w próbkach przygotowanych jako średnie ważone z czterech powtórzeń. Dla oznaczeń wykonanych w materiale glebowym przeprowadzono analizę wariancji jednoczynnikową, a istotność różnic pomiędzy średnimi arytmetycznymi oszacowano za pomocą testu t Studenta przy poziomie istotności $p < 0,05$.

W okresie wegetacji (od kwietnia do października) każdego roku prowadzono obserwacje warunków pogodowych (temperatury i opadów), które przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Warunki meteorologiczne

Table 2. Meteorological conditions

Rok Year	Średnia temperatura powietrza Average temperature of air (°C)							Miesięczna suma opadów Monthly sum of falls (mm)						
	Miesiąc – Month													
	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1996	7,4	15,8	17,0	17,1	17,3	10,1	8,3	19	103	32	73	129	138	88
1997	4,7	14,4	16,9	17,5	17,2	12,4	5,8	43	73	49	175	34	90	57
1998	10,3	13,7	18,1	18,4	17,2	12,7	7,9	54	163	146	119	47	28	67

WYNIKI

Buraki pastewne, uprawiane bezpośrednio po zastosowanym nawożeniu organicznym, charakteryzowały się z reguły wyższym poziomem miedzi niż ziemniaki i kukurydza (tab. 3). Najniższą zawartość miedzi stwierdzono w roślinach pochodzących z obiektu kontrolnego ($8,88 \text{ mg Cu} \cdot \text{kg}^{-1}$). Zawartość miedzi w liściach buraków z pozostałych obiektów doświadczenia nie wykazywała większych różnic. Podobne zależności stwierdzono w korzeniach buraków, przy bezwzględnie niższych zawartościach tego pierwiastka. Zawartość miedzi w bulwach ziemniaków i kukurydzy była niższa niż w burakach, ale z zachowaniem tendencji do wyższej koncentracji tego składnika w roślinach z obiektu nawożonego osadem garbarskim. Według Kabaty-Pendias i Pendias [11] oraz Anke [1] stwierdzona zawartość miedzi w uprawianych roślinach nie przekraczała przyjętych wartości dopuszczających te rośliny jako paszę dla zwierząt. Ilości miedzi pobranej były wynikiem koncentracji

tego składnika w roślinach i ich plonu (tab. 4). Najwyższe sumaryczne pobranie tego pierwiastka (od I do III roku) stwierdzono w obiekcie nawożonym osadem garbarskim (223,6 g Cu·ha⁻¹).

Badane gatunki roślin nie zawierały nadmiernej ilości kadmu [1] (tab. 3). Podobnie jak w przypadku miedzi, również zawartość kadmu była najwyższa w burakach pastewnych (0,30-0,54 mg Cd·kg⁻¹ suchej masy).

Tabela 3. Zawartość miedzi i kadmu (mg·kg⁻¹) w suchej masie roślin
Table 3. Content copper and cadmium (mg kg⁻¹) in dry matter of plants

Obiekty – Treatment	Buraki pastewne Fodder beets		Ziemniaki Potatoes	Kukurydza Maize
	1996		1997	1998
	liście leaf	korzenie roots	bulwy tubers	zielonka green forage
Miedź – Copper				
Kontrolny – Control	8,88	7,03	8,72	2,73
Nawożenie mineralne – Mineral fertilization	9,72	8,63	6,54	2,48
Obornik – FYM	9,30	7,42	5,75	2,66
Osad garbarski – Tannery sludge	9,72	8,75	6,45	2,97
Odchylenie standardowe – Standard deviation	0,40	0,86	1,29	0,20
Współczynnik zmienności Coefficient of variation (%)	4	11	19	7
Kadm – Cadmium				
Kontrolny – Control	0,38	0,30	0,14	0,08
Nawożenie mineralne – Mineral fertilization	0,42	0,36	0,11	0,08
Obornik – FYM	0,48	0,33	0,13	0,07
Osad garbarski – Tannery sludge	0,54	0,44	0,14	0,09
Odchylenie standardowe – Standard deviation	0,07	0,06	0,01	0,01
Współczynnik zmienności Coefficient of variation (%)	15	17	11	10

Nie stwierdzono natomiast następczego działania zastosowanego nawożenia na zwiększenie zawartości tego metalu w kolejno uprawianych roślinach. Najwięcej kadmu pobrały rośliny nawożone organicznie, a dodatkowe zróżnicowanie w pobraniu tego metalu wynikało z cech gatunkowych roślin (tab. 4). Najmniej pobierały Cd ziemniaki (0,38-0,48 g Cd·ha⁻¹), najwięcej buraki, zwłaszcza ich korzenie (2,76-4,89 g Cd·ha⁻¹). Sumaryczne pobranie tego metalu było największe w obiekcie nawożonym osadem garbarskim (tab. 4).

Wprowadzenie do gleby znacznego ładunku chromu wraz z zastosowanym osadem garbarskim mogło sugerować drastyczny wzrost zawartości tego metalu

w uprawianych roślinach (tab. 5). Jednak u wszystkich roślin zawartość chromu w suchej masie nie przekraczała wartości dopuszczalnej 20 mg Cr·kg⁻¹ [1], mieszcząc się w przedziale wartości fizjologicznych [2]. Najbardziej zwiększyła się zawartość chromu w korzeniach buraków. Najmniej chromu stwierdzono w bulwach ziemniaków (od 0,44 mg do 0,58 mg Cr·kg⁻¹ suchej masy). Kukurydza gromadziła zbliżone ilości chromu do stwierdzonych w liściach buraków. Buraki pastewne pobierały zróżnicowane ilości chromu, a sumaryczna ilość tego metalu w liściach i korzeniach wahała się od 7,15 g do 8,98 g Cr·ha⁻¹ (tab. 6).

Tabela 4. Pobranie miedzi i kadmu (g·ha⁻¹) z plonem roślin
Table 4. Uptake of copper and cadmium (g ha⁻¹) with yield of plants

Obiekty – Treatment	Buraki pastewne Fodder beets		Ziemniaki Potatoes	Kukurydza Maize
	1996		1997	1998
	liście leaf	korzenie roots	bulwy tubers	zielonka green forage
	Miedź – Copper			
Kontrolny – Control	31,4	64,1	27,7	29,1
Nawożenie mineralne – Mineral fertilization	44,8	85,3	21,8	42,1
Obornik – FYM	38,1	71,8	20,1	53,0
Osad garbarski – Tannery sludge	41,6	98,0	21,3	62,7
Odchylenie standardowe – Standard deviation	5,74	14,97	3,39	14,45
Współczynnik zmienności Coefficient of variation (%)	15	19	15	31
	Kadm – Cadmium			
Kontrolny – Control	1,37	2,76	0,45	0,88
Nawożenie mineralne – Mineral fertilization	1,94	3,61	0,38	1,44
Obornik – FYM	1,99	3,21	0,48	1,45
Osad garbarski – Tannery sludge	2,30	4,89	0,47	2,01
Odchylenie standardowe – Standard deviation	0,39	0,92	0,05	0,46
Współczynnik zmienności Coefficient of variation (%)	20	25	10	32

Najmniej tego metalu pobrały bulwy ziemniaków (od 1,53 g do 1,90 g Cr·ha⁻¹), natomiast najwięcej chromu pobrały rośliny kukurydzy (18,2-40,0 g Cr·ha⁻¹). Sumaryczne pobranie chromu przez trzy rośliny było największe w obiekcie nawożonym osadem garbarskim (50,6 g Cr·ha⁻¹).

Zastosowane nawożenie organiczne nie spowodowało większych zmian w zawartości ołowiu w uprawianych roślinach (tab. 5). Największą zawartością ołowiu

WPLYW NAWOŻENIA MINERALNEGO, OBORNIKIEM I OSADEM GARBARSKIM

charakteryzowały się liście buraków (8-8,98 mg Pb·kg⁻¹ suchej masy). Spośród stosowanych nawozów na zwiększenie zawartości ołowiu w liściach buraków wpływało głównie nawożenie osadem garbarskim. Blisko 2-krotnie mniej ołowiu zawierały korzenie buraków (3,46-4,17 mg Pb·kg⁻¹ suchej masy). W obiektach z nawożeniem organicznym korzenie buraków miały podobną zawartość ołowiu jak w obiekcie z nawożeniem mineralnym – NPK. Ziemniaki zawierały mniej tego metalu niż buraki (tab. 5). Różnice w zawartości ołowiu w ziemniakach pomiędzy obiektami nawożonymi konwencjonalnie oraz osadem garbarskim były niewielkie. Najmniej ołowiu zawierała zielonka z kukurydzy. Najwięcej ołowiu stwierdzono w kukurydzy nawożonej mineralnie – NPK (1,95 mg·kg⁻¹ suchej masy). Zawartości ołowiu w suchej masie uprawianych roślin nie przekraczały dopuszczalnego poziomu tego pierwiastka w roślinach przeznaczonych na pasze dla zwierząt [1, 11].

Tabela 5. Zawartość chromu i ołowiu (mg·kg⁻¹) w suchej masie roślin

Table 5. Content chromium and lead (mg kg⁻¹) in dry matter of plants

Obiekty – Treatment	Buraki pastewne Fodder beets		Ziemniaki Potatoes	Kukurydza Maize
	1996		1997	1998
	liście leaf	korzenie roots	bulwy tubers	zielonka green forage
Chrom – Chromium				
Kontrolny – Control	1,39	0,33	0,58	1,71
Nawożenie mineralne – Mineral fertilization	1,22	0,27	0,57	1,57
Obornik – FYM	1,03	0,30	0,44	1,85
Osad garbarski – Tannery sludge	1,06	0,39	0,50	1,89
Odchylenie standardowe – Standard deviation	0,17	0,05	0,07	0,15
Współczynnik zmienności Coefficient of variation (%)	14	16	13	8
Ołów – Lead				
Kontrolny – Control	8,16	3,46	2,55	1,57
Nawożenie mineralne – Mineral fertilization	8,00	4,02	2,34	1,95
Obornik – FYM	8,03	4,17	2,32	1,52
Osad garbarski – Tannery sludge	8,98	3,99	3,73	1,68
Odchylenie standardowe – Standard deviation	0,46	0,31	0,67	0,19
Współczynnik zmienności Coefficient of variation (%)	6	8	25	11

Największe ilości ołowiu pobrały buraki pastewne (liście i korzenie) – od 60,4 g do 83,0 g Pb·ha⁻¹. Pobranie to zwiększało się pod wpływem nawożenia osadem garbarskim, w stosunku do nawożenia obornikiem i nawozami mineralnymi (tab. 6). Nie stwierdzono następczego działania zastosowanego nawożenia, poza osadem

chemicznym nieprzetworzonym, na zwiększenie pobrania ołowiu przez ziemniaki. Kukurydza pobrała więcej ołowiu niż ziemniaki co wynikało z większego plonu tej rośliny (tab. 6). Podobnie jak przy uprawie ziemniaków nie wpływu zastosowanego nawożenia, poza osadem chemicznym nieprzetworzonym, na zwiększenie pobrania ołowiu przez kukurydzę. W 3-letnim okresie doświadczenia najwięcej ołowiu pobrały rośliny w obiekcie nawożonym osadem garbarskim ($130,9 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$).

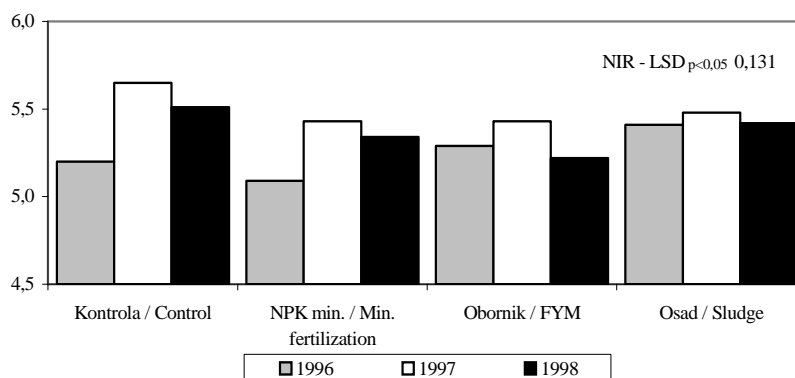
Jednorazowe zastosowanie nawożenia zarówno obornikiem jak i osadem garbarskim spowodowało istotne zmiany (po pierwszym roku badań) przede wszystkim odczynu gleby zmierzonego w zawiesinie wodnej i roztworze KCl o stężeniu $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ w stosunku do gleby obiektu nawożonego mineralnie (rys. 1). W drugim i trzecim roku badań zmiany odczynu gleby w poszczególnych obiektach nie były istotne statystycznie.

Tabela 6. Pobranie chromu i ołowiu ($\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$) z plonem roślin

Table 6. Uptake of chromium and lead (g ha^{-1}) with yield of plants

Obiekty – Treatment	Buraki pastewne Fodder beets		Ziemniaki Potatoes	Kukurydza Maize
	1996		1997	1998
	liście leaf	korzenie roots	bulwy tubers	zielonka green forage
Chrom – Chromium				
Kontrolny – Control	4,93	3,04	1,84	18,2
Nawożenie mineralne – Mineral fertilization	5,72	2,68	1,90	26,6
Obornik – FYM	4,24	2,91	1,53	36,9
Osad garbarski – Tannery sludge	4,55	4,43	1,66	40,0
Odchylenie standardowe – Standard deviation	0,64	0,79	0,17	9,96
Współczynnik zmienności Coefficient of variation (%)	13	24	10	33
Ołów – Lead				
Kontrolny – Control	28,9	31,5	8,11	16,7
Nawożenie mineralne – Mineral fertilization	36,9	39,7	7,79	33,1
Obornik – FYM	32,9	40,4	8,10	30,3
Osad garbarski – Tannery sludge	38,4	44,6	12,35	35,5
Odchylenie standardowe – Standard deviation	4,27	5,48	2,18	8,41
Współczynnik zmienności Coefficient of variation (%)	12	14	24	29

Zawartość rozpuszczalnych form miedzi ekstrahowanych roztworem kwasu solnego o stężeniu $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ była istotnie większa w glebie obiektu nawożonego mineralnie ($8,69 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby), niż w glebie pozostałych obiektów doświadczenia (tab. 7).



Rys. 1. Wartość pH

Fig. 1. Value of soil pH

W kolejnych dwóch latach stwierdzono porównywalne zawartości form miedzi rozpuszczalnych w HCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a różnice pomiędzy zawartościami w glebie poszczególnych obiektów nie były istotne. Średnia zawartość rozpuszczalnych form miedzi dla trzech lat doświadczenia była największa w glebie obiektu nawożonego mineralnie ($8,40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby).

Zawartość rozpuszczalnych form kadmu była największa w glebie po pierwszym roku badań i nie wykazywała różnic międzyobiektowych (tab. 7).

Tabela 7. Zawartość rozpuszczalnych form miedzi i kadmu w badanej glebie

Table 7. Content of soluble forms of copper and cadmium in investigated soil

Obiekty – Treatment	Miedź – Copper				Kadm – Cadmium			
	mg·kg ⁻¹ suchej masy gleby – dry matter of soil							
	1996	1997	1998	Średnia Mean	1996	1997	1998	Średnia Mean
Kontrolny – Control	8,11	8,04	8,55	8,23 ± 0,16	0,46	0,28	0,28	0,34 ± 0,06
Nawożenie mineralne Mineral fertilization	8,69	7,71	8,80	8,40 ± 0,35	0,46	0,27	0,29	0,34 ± 0,06
Obornik – FYM	8,18	8,17	8,52	8,29 ± 0,12	0,46	0,31	0,29	0,35 ± 0,05
Osad garbarski Tannery sludge	8,12	7,95	8,87	8,31 ± 0,28	0,49	0,30	0,29	0,36 ± 0,07
NIR – LSD _{p<0,05}	0,356		–		n.i. – n.s.*		–	

* nie istotne – no significant.

Średnio zawartość rozpuszczalnych form tego pierwiastka wynosiła blisko $0,47 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby. Po drugim i trzecim roku badań, stwierdzono zmniejszenie zawartości rozpuszczalnych form kadmu średnio o 38% (po drugim roku) i o 42% (po trzecim roku), w stosunku do zawartości stwierdzonych po roku

pierwszym (tab. 7). Średnia zawartość rozpuszczalnych form tego pierwiastka dla trzech lat doświadczenia nie wykazywała większego zróżnicowania zawierając się w przedziale 0,34-0,36 mg·kg⁻¹ suchej masy gleby.

Zawartość rozpuszczalnych form chromu w glebie po pierwszym roku badań, nie przekraczała 4 mg·kg⁻¹ suchej masy gleby (tab. 8). Zastosowany osad garbarski nie spowodował zwiększenia zawartości chromu ekstrahowanego roztworem HCl o stężeniu 1 mol·dm⁻³, w stosunku do gleby obiektu nawożonego mineralnie (tab. 8). Jeżeli za punkt odniesienia przyjąć zawartość chromu w glebie obiektu kontrolnego i nawożonego obornikiem, to oznaczone zawartości chromu (rozpuszczalnego w roztworze HCl o stężeniu 1 mol·dm⁻³) w glebie obiektów nawożonych mineralnie i osadem garbarskim po pierwszym roku badań były istotnie większe.

Tabela 8. Zawartość rozpuszczalnych form chromu i ołowiu w badanej glebie

Table 8. Content of soluble forms of chromium and lead in investigated soil

Obiekty Treatment	Chrom – Chromium				Ołów – Lead			
	mg·kg ⁻¹ suchej masy gleby – dry matter of soil							
	1996	1997	1998	Średnia Mean	1996	1997	1998	Średnia Mean
Kontrola – Control	2,96	3,23	3,34	3,18 ± 0,11	12,92	14,11	13,33	13,45 ± 0,35
Nawożenie mineralne Mineral fertilization	3,52	2,10	3,43	3,02 ± 0,46	12,93	12,57	13,23	12,91 ± 0,19
Obornik – FYM	2,89	2,12	3,41	2,81 ± 0,37	13,13	12,88	14,58	13,53 ± 0,53
Osad garbarski Tannery sludge	3,56	3,12	3,11	3,26 ± 0,15	13,32	12,86	14,41	13,53 ± 0,46
NIR – LSD _{p<0,05}	0,453		–		n.i. – n.s.*		–	

* nie istotne – no significant.

W glebie po drugim roku zawartość rozpuszczalnych form chromu zmniejszyła się we wszystkich obiektach nawożonych, a największą zawartość stwierdzono w glebie obiektu kontrolnego (3,23 mg·kg⁻¹ suchej masy gleby). Po trzech latach badań najbardziej (w stosunku do zawartości stwierdzonej po pierwszym roku) zawartość chromu rozpuszczalnego w roztworze HCl o stężeniu 1 mol·dm⁻³, zwiększyła się w glebie obiektu kontrolnego o blisko 13%. W glebie obiektów nawożonych mineralnie i obornikiem oznaczone zawartości chromu były porównywalne do oznaczonych po pierwszym roku, natomiast w glebie nawożonej osadem garbarskim zawartość tego metalu zmniejszyła się w stosunku do zawartości oznaczonej w glebie po roku pierwszym o 13%. Wyliczona średnia zawartość rozpuszczalnych form chromu dla trzech lat doświadczenia była największa w glebie obiektu nawożonego osadem garbarskim (tab. 8).

Zawartość rozpuszczalnych form ołowiu nie wykazywała istotnego zróżnicowania ani pomiędzy glebą z poszczególnych obiektów, ani pomiędzy glebą z kolejnych lat doświadczenia (tab. 8). Średnia zawartość tego metalu dla trzech lat badań zawierała się w przedziale od 12,91 mg do 13,53 mg·kg⁻¹ suchej masy gleby.

DYSKUSJA

Zawartość metali ciężkich w roślinach uzależniona jest od wielu czynników m.in. od sposobu ich pobierania. Omawiane pierwiastki w tym kadm, chrom i ołów są pobierane w sposób bierny, a ich koncentracja w roślinach zależy przede wszystkim od stężenia w podłożu. W przypadku miedzi może zachodzić zarówno pobieranie bierne jak i aktywne [11]. Stwierdzenie to może tłumaczyć wyższą koncentrację tego metalu w liściach buraków pastewnych.

Zastosowane nawożenie w doświadczeniu nie różnicowało zawartości chromu w roślinach z poszczególnych obiektów, pomimo znacznej ilości wprowadzonej do gleby z osadem garbarskim, jego zawartość zwiększyła się tylko nieznacznie w burakach pastewnych. Stwierdzone niewielkie koncentracje chromu w roślinach wynikały z jego małej mobilności w glebie. Według Czeakały [3] zawartość 0,21 mg Cr·kg⁻¹ w bulwach ziemniaków i 0,48 mg Cr·kg⁻¹ w korzeniach buraków uznawana jest za zawartość naturalną. Zawartości tego pierwiastka w roślinach z omawianego doświadczenia były większe. W późniejszych, szerokich badaniach nad chromem, Czeakała [2] stwierdził, że rośliny pastewne charakteryzowały się zróżnicowaną i zmienną zawartością chromu nie tylko między gatunkami, ale i odmianami. Na podstawie uzyskanych wyników uszeregował on rośliny pod względem średniej zawartości chromu. Zarówno buraki, ziemniaki jak i kukurydza należały do tej samej grupy zawierającej od 0,11 mg do 0,50 mg Cr·kg⁻¹. W prezentowanych tu badaniach Czeakały [2] stwierdzono również występowanie różnic w zawartości chromu w zależności od organu rośliny, odmiany oraz nawożenia, zwłaszcza azotowego. Podobne wyniki uzyskano w przedstawionej pracy. Również Filipek-Mazur [5], uprawiając buraki, ziemniaki i trawy na osadach nieprzetworzonych i kompostowanych, nie stwierdziła wyraźnego zróżnicowania poziomu chromu w żadnej z uprawianych roślin.

Brak większego zróżnicowania w zawartości metali ciężkich wynikał prawdopodobnie z małej koncentracji tych pierwiastków w zastosowanych nawozach co potwierdzają badania Filipek-Mazur [5].

Działanie odkwaszające nawożenia organicznego zastosowanego w formie obornika i osadu garbarskiego było większe bezpośrednio po zastosowaniu niż po trzech latach badań. Mazur i Koc [13] stwierdzają, że zmiany odczynu wyrażone wartością pH pod wpływem nawożenia osadami garbarskimi były małe. Według cytowanych autorów znaczna zawartość wapnia wywołała stosunkowo niewielkie zmiany odczynu. Autorzy tłumaczą to wiązaniem wapnia przez wolne kwasy

tłuszczowe wyzwalające się w czasie rozkładu substancji tłuszczowych, których osady garbarskie zawierają znaczne ilości.

Wśród składników glebowych wpływających na mobilność miedzi wymienia się podobnie jak w przypadku ołowiu minerały ilaste, odczyn, wodorotlenki żelaza i manganu, ale najważniejsza jest substancja organiczna gleby [7]. W badaniach Jakubus i in. [10] nad wpływem wieloletniego nawożenia mineralnego i organicznego na frakcje mikroelementów w glebie stwierdzono, że nawożenie to nie spowodowało nadmiernej kumulacji miedzi w glebie przy czym nawożenie obornikiem zmniejszyło udział frakcji miedzi łatwo rozpuszczalnej w zawartości ogólnej, a nawożenie mineralne ten udział zwiększyło. W przeprowadzonych badaniach stwierdzono istotnie więcej form rozpuszczalnych miedzi w glebie nawożonej mineralnie niż nawożonej obornikiem i osadem garbarskim po pierwszym roku badań, a w pozostałych dwóch latach różnice między obiektami nie były istotne.

Najmniejszym zróżnicowaniem zawartości form rozpuszczalnych pomiędzy glebą z poszczególnych obiektów doświadczenia charakteryzował się kadm. Po trzecim roku stwierdzono jednak zmniejszenie się ilości kadmu ekstrahowanego roztworem HCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ oraz form ogólnych w glebie wszystkich obiektów nawożonych. Obniżenie się zawartości form kadmu rozpuszczalnego w kwasie solnym mogło wynikać z pobrania tego metalu przez rośliny lub wymycia go do głębszych warstw profilu glebowego. Rozpuszczalność związków kadmu, jak stwierdzono w większości prac naukowych [6, 15] jest uzależniona w dużej mierze od odczynu gleby, a w przeprowadzonych badaniach odczyn gleby sprzyjał rozpuszczalności związków kadmu, mimo zwiększenia wartości odczynu po zastosowaniu nawożenia obornikiem i osadem garbarskim.

Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias [11] stosowanie ścieków komunalnych o małej ilości chromu przez 80 lat może zwiększyć zawartość tego metalu w glebie z 13 mg do $113 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, natomiast ścieki i odpady wzbogacone w ten metal powodują jego zwiększenie nawet do ponad $700 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Zachowanie się chromu z odpadów zależy w dużym stopniu od składu materiału odpadowego, a szczególnie od stosunku $\text{CaO}:\text{SiO}_2$. Przy przewadze wapnia nad krzemionką (wartość stosunku >2) powstaje związek CaCr_2O_4 , który po utlenieniu ulega łatwo rozpuszczeniu i stanowi zagrożenie skażenia tym pierwiastkiem. W pracach innych autorów [4,13,18] nad zmianami zawartości chromu w glebach nawożonych materiałami pochodzenia garbarskiego stwierdzono zwiększenie zawartości tego pierwiastka, ale w formie ogólnej, natomiast zastosowanie osadu garbarskiego nie spowodowało wyraźnego zwiększenia zawartości chromu ekstrahowanego roztworem HCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w glebie.

Ołów na ogół w glebie jest mało mobilnym pierwiastkiem. Metal ten wykazuje duże powinowactwo do tworzenia jonów kompleksowych, które regulują

procesy sorpcji i desorpcji ołowiu. Pierwiastek ten jest również bardzo silnie wiązany przez minerały ilaste, materię organiczną, konkrecje żelaza i manganu [11,14]. W przeprowadzonych badaniach zastosowane nawożenie nie spowodowało zmian w mobilności tego pierwiastka. Brak zwiększenia zawartości form rozpuszczalnych ołowiu mógł być spowodowany rodzajem gleby wykorzystanej w doświadczeniu, której składniki silnie sorbowały ten pierwiastek.

WNIOSKI

1. Zastosowane nawożenie nie różnicowało zawartości chromu w roślinach z poszczególnych obiektów. Pomimo znacznej ilości tego pierwiastka wprowadzonej do gleby z osadem garbarskim, jego zawartość zwiększyła się tylko nieznacznie w burakach pastewnych.

2. Nawożenie organiczne nie różnicowało zawartości pozostałych metali ciężkich w roślinach ze względu na małe ich koncentracje w tych nawozach.

3. Działanie odkwaszające nawożenia organicznego zastosowanego w formie obornika i osadu garbarskiego było większe bezpośrednio po zastosowaniu niż po trzech latach badań.

4. Największe różnice w zawartości rozpuszczalnych form badanych metali ciężkich stwierdzono bezpośrednio po zastosowanym nawożeniu, a rozpuszczalność badanych metali ciężkich zależała od rodzaju pierwiastka. Zastosowane nawożenie nie spowodowało nadmiernego uruchomienia badanych metali ciężkich.

PIŚMIENNICTWO

1. **Anke M.:** Toxizitätsgrenzwerte für Spurenelemente in Futtermitteln. Schwermetalle in der Umwelt. Kolloquien des Instituts für Pflanzenernährung, 2, Jena, 110-127, 1987.
2. **Czekala J.:** Chrom w glebie i roślinie występowanie, sorpcja i pobieranie w zależności od jego formy i dawki, właściwości środowiska i nawożenia. Wyd. AR w Poznaniu, Ser. Rozprawy 274, 1997.
3. **Czekala J.:** Zawartość chromu w roślinach pastewnych i jego zmiany ilościowe zachodzące pod wpływem nawożenia mineralnego. Mat. Pokonf., „Chrom w środowisku”, Radom 23-24. VI. 1994, Wyd. WSI w Radomiu, 210, 1994.
4. **Filipek-Mazur B.:** Badania nad wartością nawozową osadów organicznych z biologiczno-mechanicznej oczyszczalni ścieków garbarskich po separacji chromu. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, Ser. Rozprawy, 227, 1997.
5. **Filipek-Mazur B.:** Plonowanie roślin nawożonych osadem garbarskim surowym i przekompostowanym z torfem i zawartość w nich metali ciężkich. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 340, ser. Roln. 35, 11-21, 1998.
6. **Gambuś F., Rak M.:** Wpływ właściwości gleby na rozpuszczalność związków kadmu. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 472, 251-257, 2000.
7. **Gambuś F.:** Wpływ pH i zawartości materii organicznej na sorpcję Cu w glebie i jej pobranie przez rośliny. Acta Agr., et Silv., ser. Agr. XXVIII, 51-58, 1989.

8. **Gondek K., Filipek-Mazur B.:** Agricultural usability of sewage sludge and vermicompost of tannery origin. EJPAU, ser. Environ. Devalopnent, vol. 4, Issue 2, 2001.
9. **Gondek K.:** Oddziaływanie nawożenia mineralnego, obornikiem i osadem garbarskim na niektóre właściwości gleby i rozpuszczalność metali ciężkich. Acta Agrophysica, 84, 63-74, 2003.
10. **Jakubus M., Czekala J., Bleharczyk A.:** Wpływ wieloletniego nawożenia na frakcje mikroelementów w glebie. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 434, 443-448, 1996.
11. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 1993.
12. **Mazur K., Filipek-Mazur B., Gondek K.:** Mineral and organic fertilisation in Poland. VI Międzynarodowa Konf. „Reasonable use of fertilisers, focused an precision farming”, CZU w Prace 30. XI. 2000, 90-96, 2000.
13. **Mazur T., Koc J.:** Badania nad wartością nawozową osadów garbarskich. Cz. IV. Wpływ nawożenia osadami garbarskimi na zmiany chemicznych właściwości gleby. Roczn. Glebozn. XXVII, 1, 137-146, 1976.
14. **Mocek A., Owczarzak W.:** Wiązanie Cu, Pb, Zn przez próchnicę w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi. Zesz. Prob. Post. Nauk Roln., 411, 293-298, 1993.
15. **Niemyska-Łukaszuk J.:** Wpływ składu granulometrycznego i odczynu gleby na zawartość przyswajalnych form metali ciężkich. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 456, 251-255, 1995.
16. **Ostrowska A., Gawliński S., Szczubińska Z.:** Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Wyd. IOS, Warszawa, 1991.
17. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 1.08.2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. (Dz. U. Nr. 134, poz. 1140).
18. **Wickliff C., Tindey D. T.:** Reactions of chrome tannery sludge with organic and mineral soils. Water, Air, Soil Pollut., 17/1, 61-75, 1982.

EFFECT OF MINERAL FERTILISATION, FARMYARD MANURE
AND TANNERY SLUDGE TREATMENT ON SELECTED HEAVY METAL
CONCENTRATIONS IN PLANTS AND SOIL

Krzysztof Gondek

Department of Agricultural Chemistry, University of Agriculture
al. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków
e-mail: rrgondek@cyf-kr.edu.pl

Abstract. The applied fertilisation did not diversify plant chromium concentrations on individual objects. Despite considerable amounts of this element supplied to the soil with tannery sludge its contents only slightly increased in fodder beets. Applied treatment did not increase the other heavy metal quantities in plants because of their concentrations in the fertilisers used. The deacidifying activity of organic fertilisation in the form of farmyard manure and tannery sludge was bigger immediately after its application than after three years of studies. The biggest differences in the contents of studied metal soluble forms were detected immediately after treatment. Heavy metal solubility depended on the kind of element whereas the fertilisation used did not cause any excessive mobilisation of investigated heavy metals.

Keywords: fertilisation, plant, soil, tannery sludge, heavy metals