

ODDZIAŁYWANIE NAWOŻENIA MINERALNEGO, OBORNIKIEM I OSADEM GARBARSKIM NA NIEKTÓRE WŁAŚCIWOŚCI GLEBY I ROZPUSZCZALNOŚĆ METALI CIĘŻKICH

K. Gondek

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

Streszczenie. Wśród szerokiej gamy osadów ściekowych powstających po oczyszczeniu ścieków pochodzących z różnych gałęzi przemysłu znajdują się osady garbarskie. Problemem w ich zagospodarowaniu jest bardzo często duża koncentracja chromu, który jest wykorzystywany w procesie technologicznym garbowania skór. Koncentracja chromu w tych odpadach jest uzależniona od technologii oczyszczania ścieków. Zdecydowanie niższą zawartością tego pierwiastka charakteryzują się osady garbarskie powstałe w wyniku oczyszczania chemicznego niż oczyszczane biologiczne. Celem niniejszej pracy było porównanie wpływu zastosowanego nawożenia mineralnego i obornikiem z działaniem osadu garbarskiego pochodzenia chemicznego na wybrane właściwości i zawartość metali ciężkich w glebie. Działanie odkwaszające nawożenia organicznego zastosowanego w formie obornika i osadu garbarskiego było większe bezpośrednio po zastosowaniu niż po trzech latach badań. Nawożenie mineralne istotnie obniżało odczyn i zwiększało kwasowość hydrolityczną gleby głównie po pierwszym roku badań. Stwierdzono porównywalny z obornikiem, a lepszy niż nawożenia mineralnego wpływ zastosowanego osadu garbarskiego na zawartość węgla organicznego i azotu ogólnego. Największe różnice w zawartości rozpuszczalnych form badanych metali ciężkich stwierdzono bezpośrednio po zastosowanym nawożeniu. Rozpuszczalność badanych metali ciężkich zależała od rodzaju pierwiastka, a zastosowane nawożenie nie spowodowało nadmiernego uruchomienia badanych metali ciężkich.

Słowa kluczowe: nawożenie, gleba, osad garbarski, metale ciężkie.

WSTĘP

Recesja w polskim rolnictwie, która dotknęła również produkcję zwierzęcą zmniejszyła wyraźnie ilość produkowanego podstawowego nawozu organicznego jakim w naszym kraju jest obornik. Nawóz ten w kształtowaniu żyzności gleby spełnia ważną rolę nie tylko jako źródło składników pokarmowych, ale przede

wszystkim jako substrat do tworzenia próchnicy, co jest jednym z podstawowych założeń nawożenia zrównoważonego [8]. W związku z narastającym deficytem glebowej substancji organicznej coraz częściej próbuje się poszukiwać innych źródeł tego składnika, jakimi niewątpliwie są organiczne substancje odpadowe – osady ściekowe. Do specyfiki tych materiałów należy zróżnicowany skład chemiczny w zależności od ich pochodzenia. Wśród szerokiej gamy osadów ściekowych powstających po oczyszczeniu ścieków z różnych gałęzi przemysłu znajdują się osady garbarskie. Problemem w ich zagospodarowaniu jest bardzo często duża koncentracja chromu, który jest wykorzystywany w procesie technologicznym garbowania skór [2], a jego koncentracja w osadzie ściekowym jest uzależniona od technologii oczyszczania ścieków. Zdecydowanie niższą zawartością tego pierwiastka charakteryzują się osady garbarskie powstałe w wyniku oczyszczania chemicznego ścieków garbarskich, natomiast ponad normatywną koncentrację chromu zawierają osady ściekowe powstałe w wyniku mechaniczno-biologicznego oczyszczania ścieków garbarskich [2].

Celem niniejszej pracy było porównanie wpływu zastosowanego nawożenia mineralnego i obornikiem z działaniem osadu garbarskiego pochodzenia chemicznego na wybrane właściwości i zawartość metali ciężkich w 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 obejmowało 4 obiekty doświadczalne, w czterech powtórzeniach: kontrola (bez nawożenia), nawożenie mineralne, obornik, osad garbarski.

Doświadczenie prowadzono na glebie brunatnej właściwej, średnio zwięzłej, zawierającej 40% części splotalnych. 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 $100 \text{ kg N}\cdot\text{ha}^{-1}$. Dawki fosforu i potasu uzupełniono we wszystkich obiektach nawożonych do jednakowego poziomu w stosunku do dawki azotu równej 1 ($\text{N} : \text{P} : \text{K} = 1 : 0,7 : 1,2$). Nawożenie mineralne oraz uzupełniające w pozostałych obiektach, poza kontrolą, stosowano w postaci: N - saletry amonowej, P - superfosfatu prostego granulowanego, K - 60% soli potasowej.

W pierwszym roku (bezpośrednio po zastosowanym nawożeniu organicznym) uprawiano buraki pastewne odmiany „Poly Past”, w drugim ziemniaki odmiany „Koral”, a w trzecim roku doświadczenia jako roślinę testową wybrano kukurydzę „Koński Ząb”, z przeznaczeniem na zielonkę.

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 [12].

Tabela 1. Zawartość niektórych pierwiastków w oborniku i osadzie garbarskim użytym w doświadczeniu
Table 1. Content of some elements in FYM and tannery sludge used in experiment

Sucha masa $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	N ogólny	P	K	Mg	Cu	Zn	Cr	Ni	Pb	Cd
	Zawartość w suchej masie $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$					Zawartość w suchej masie $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$				
Obornik										
262,5	17,90	4,1	1,1	3,9	8,38	153	150	3,90	9,24	0,55
Osad garbarski										
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 pobierano próbki gleb z poszczególnych obiektów doświadczenia według PN-R-04031 [13], które poddano analizom chemicznym. W średnich próbkach powietrznie suchej gleby wykonano oznaczenia: pH potencjometrycznie w zawiesinie wodnej i roztworze KCl o stężeniu $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, kwasowości hydrolitycznej metodą Kappena, zawartość azotu ogólnego metodą Kjeldahla, a węgla organicznego metodą Tiurina. Zawartość metali ciężkich w glebie (Cu, Cd, Pb i Cr) oznaczono: po mineralizacji na mokro w mieszaninie stężonych kwasów azotowego(V) i nadchlorowego(VII) w stosunku 2 : 1 (w glebie po trzecim roku badań) – formy ogólne, w wyciągu HCl o stężeniu $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ - formy rozpuszczalne. W uzyskanych ekstraktach zawartość badanych metali ciężkich oznaczono metodą ASA.

Uzyskane wyniki poddano ocenie statystycznej z uwzględnieniem analizy wariancji jednoczynnikowej, 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	Średnia temperatura powietrza [°C]							Miesięczna suma opadów [mm]						
	Miesiąc							Miesiąc						
	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

Jednorazowe zastosowanie nawożenia zarówno obornikiem jak i osadem garbarskim spowodowało istotne zmiany (po pierwszym roku badań) przede wszystkim wartości pH gleby, mierzonego w zawiesinie wodnej i roztworze KCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w stosunku do gleby obiektu nawożonego mineralnie (Tab. 3). W drugim i trzecim roku badań zmiany pH gleby w poszczególnych obiektach nie były istotne statystycznie. Wyliczone średnie wartości omawianego parametru dla trzech lat doświadczenia były najwyższe (zarówno w przypadku pH mierzonego w zawiesinie wodnej jak i w roztworze KCl) w glebie obiektu nawożonego osadem garbarskim i w glebie obiektu kontrolnego (Tab. 3).

Wartość kwasowości hydrolitycznej obniżyła się istotnie (w stosunku do gleby obiektu nawożonego mineralnie) po pierwszym roku badań jedynie w glebie nawożonej osadem garbarskim (Tab. 4). W kolejnych dwóch latach stwierdzone wartości kwasowości hydrolitycznej w glebie obiektów nawożonych kształtowały się na zbliżonym poziomie istotnie wyższym niż stwierdzonym w glebie obiektu kontrolnego (Tab. 4).

Zawartość węgla organicznego (po pierwszym roku badań) była najwyższa w glebie obiektu nawożonego obornikiem ($14,9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$) i w glebie obiektu kontrolnego, w którym oznaczono prawie identyczną zawartość węgla organicznego jak

w glebie przed rozpoczęciem badań ($14,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby) (Tab. 3). Stwierdzone zawartości węgla organicznego w glebie obu obiektów były istotnie większe niż w glebie nawożonej mineralnie. Nawożenie osadem garbarskim nie wpływało istotnie na zawartość tego składnika. W kolejnych dwóch latach eksperymentu nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości węgla organicznego w glebie poszczególnych obiektów, a średnia zawartość tego składnika z trzech lat była najwyższa w glebie obiektu nawożonego obornikiem ($13,6 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby).

Tabela 3. Wartość pH badanej gleby

Table 3. Value of soil pH investigated soil

Obiekty doświadczenia	H ₂ O				KCl			
	1996	1997	1998	Średnia	1996	1997	1998	Średnia
Kontrola	6,28	6,55	6,20	$6,34 \pm 0,11$	5,20	5,65	5,51	$5,45 \pm 0,13$
Nawożenie mineralne	5,90	6,38	6,17	$6,15 \pm 0,14$	5,09	5,43	5,34	$5,29 \pm 0,10$
Obornik	6,15	6,43	6,09	$6,22 \pm 0,10$	5,29	5,43	5,22	$5,31 \pm 0,06$
Osad garbarski	6,37	6,52	6,13	$6,34 \pm 0,11$	5,41	5,48	5,42	$5,44 \pm 0,02$
NIR _{p<0,05}	0,170			-	0,131			-

Tabela 4. Wartość kwasowości hydrolitycznej oraz zawartość węgla organicznego w badanej glebie

Table 4. Value of hydrolytic acidity and content of organic carbon in investigated soil

Obiekty doświadczenia	Kwasowość hydrolityczna				C organiczny			
	mmol(+)-kg ⁻¹ suchej masy gleby				g·kg ⁻¹ suchej masy gleby			
	1996	1997	1998	Średnia	1996	1997	1998	Średnia
Kontrola	30,4	28,9	32,4	$30,5 \pm 1,01$	14,6	11,7	11,9	$12,7 \pm 0,94$
Nawożenie mineralne	32,2	33,0	36,7	$33,9 \pm 1,39$	12,7	12,1	12,7	$12,5 \pm 0,20$
Obornik	29,2	32,2	38,1	$33,1 \pm 2,61$	14,9	12,4	13,5	$13,6 \pm 0,72$
Osad garbarski	26,2	33,8	35,8	$31,9 \pm 2,92$	13,4	12,0	13,7	$13,0 \pm 0,52$
NIR _{p<0,05}	3,092			-	0,955			-

Zawartość azotu ogólnego zwiększyła się w glebie obiektów nawożonych w stosunku do gleby obiektu kontrolnego od 7 do ponad 15% (Tab. 5). Stwierdzone zwwyżki były istotne statystycznie. W kolejnych latach zawartość azotu

ogólnego w glebie obniżyła się, a najniższą zawartość tego składnika po trzecim roku badań stwierdzono w glebie obiektu nawożonego mineralnie ($1,60 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby). Średnio, z trzech lat, najwięcej azotu ogólnego stwierdzono w glebie nawożonej obornikiem ($1,73 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby).

Wartość stosunku C : N w glebie nawożonej mineralnie była istotnie mniejsza niż stwierdzona w glebie obiektów nawożonych organicznie i glebie kontrolnej (Tab. 5). Najwyższa wartość tego parametru przez trzy lata badań (poza glebą obiektu kontrolnego) utrzymywała się w glebie nawożonej obornikiem, a w obiekcie nawożonym osadem garbarskim była zbliżona do wartości stwierdzonych w glebie nawożonej mineralnie.

Tabela 5. Zawartość azotu ogólnego oraz wartość stosunku C : N w badanej glebie
Table 5. Content of total nitrogen and value C : N ratio in investigated soil

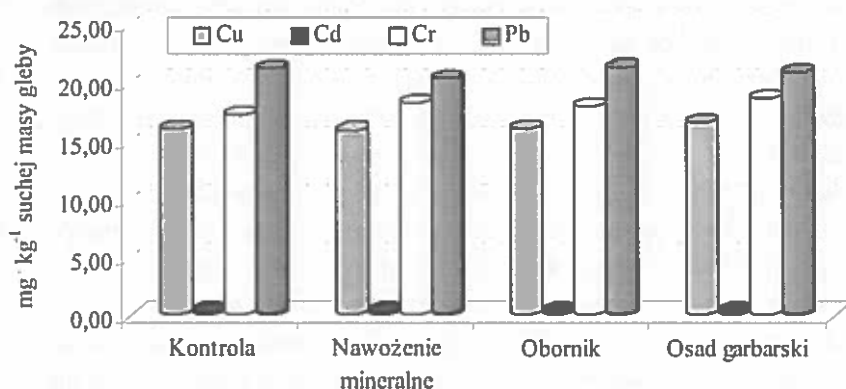
Obiekty doświadczenia	N ogólny $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby				C : N			
	1996	1997	1998	Średnia	1996	1997	1998	Średnia
Kontrola	1,53	1,65	1,61	$1,60 \pm 0,04$	9,54	7,12	7,39	$8,02 \pm 0,77$
Nawożenie mineralne	1,75	1,73	1,60	$1,69 \pm 0,05$	7,26	7,01	7,94	$7,40 \pm 0,28$
Obornik	1,77	1,75	1,67	$1,73 \pm 0,03$	8,42	7,10	8,08	$7,87 \pm 0,40$
Osad garbarski	1,64	1,70	1,72	$1,69 \pm 0,02$	8,17	7,06	7,97	$7,73 \pm 0,34$
NIR _{p<0,05}		0,051		-		0,706		-

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. 6). 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 ogólnych form miedzi oznaczona po trzech latach badań kształtowała się w glebie obiektów nawożonych na zbliżonym poziomie ($16,04\text{-}16,60 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby), wyższym niż stwierdzony w glebie przed rozpoczęciem badań ($11,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ suchej masy gleby) (Rys. 1).

Tabela 6. Zawartość rozpuszczalnych form miedzi i kadmu w badanej glebie

Table 6. Content of soluble forms of copper and cadmium in investigated soil

Obiekty doświadczenia	Miedź				Kadm			
	mg·kg ⁻¹ suchej masy gleby							
	1996	1997	1998	Średnia	1996	1997	1998	Średnia
Kontrola	8,11	8,04	8,55	8,23 ± 0,16	0,46	0,28	0,28	0,34 ± 0,06
Nawożenie mineralne	8,69	7,71	8,80	8,40 ± 0,35	0,46	0,27	0,29	0,34 ± 0,06
Obornik	8,18	8,17	8,52	8,29 ± 0,12	0,46	0,31	0,29	0,35 ± 0,05
Osad garbarski	8,12	7,95	8,87	8,31 ± 0,28	0,49	0,30	0,29	0,36 ± 0,07
NIR _{p<0,05}	0,356			-	n.s.			-



Rys. 1. Zawartość ogólnych form metali ciężkich w glebie po trzecim roku badań.

Fig. 1. Content of total forms of heavy metals in soil after 3rd year of investigated.

Zawartość rozpuszczalnych form kadmu była największa w glebie po pierwszym roku badań i nie wykazywała różnic międzyobiektowych (Tab. 6). Średnio zawartość rozpuszczalnych form tego pierwiastka wynosiła blisko 0,47 mg·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. 6). 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 ogólnych form kadmu oznaczona w glebie z poszczególnych obiektów doświadczenia po trzech latach badań zawierała się w przedziale od 0,39 mg do 0,46 mg·kg⁻¹ suchej masy gleby. Były one niższe od zawartości oznaczonych w glebie przed rozpoczęciem badań, która wynosiła 0,68 mg·kg⁻¹ suchej masy gleby (Rys. 1).

Zawartość rozpuszczalnych form chromu w glebie po pierwszym roku badań, nie przekraczała 4 mg·kg⁻¹ suchej masy gleby (Tab. 7). 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. 7). 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. W glebie po drugim roku zawartość rozpuszczalnych form chromu zmniejszyła się we wszystkich obiektach nawożonych, a największą zawartość stwierdzono w glebie obiektu kontrolnego (3,34 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. 7). W glebie obiektów nawożonych, a także w glebie obiektu kontrolnego stwierdzono zwiększenie zawartości ogólnych form chromu po trzech latach w porównaniu do ilości oznaczonych w glebie przed rozpoczęciem badań (Rys. 1). Zwiększenie wynosiło od 7 do ponad 15%.

Zawartość rozpuszczalnych form ołowiu nie wykazywała istotnego zróżnicowania ani pomiędzy glebą z poszczególnych obiektów, ani pomiędzy glebą z kolejnych lat doświadczenia (Tab. 7). Średnia zawartość tego metalu dla trzech lat badań zawierała się w przedziale od 12,91 mg do 13,45 mg·kg⁻¹ suchej masy gleby. Ogólna zawartość ołowiu w glebie po trzecim roku doświadczenia kształtowała się na zbliżonym poziomie (Rys. 1). Nawożenie osadem garbarskim nie miało większego wpływu na zawartość form ogólnych tego pierwiastka.

Tabela 7. Zawartość rozpuszczalnych form chromu i ołowiu w badanej glebie
Table 7. Content of soluble forms of chromium and lead in investigated soil

Obiekty doświadczenia	Chrom				Ołów			
	mg·kg ⁻¹ suchej masy gleby							
	1996	1997	1998	Średnia	1996	1997	1998	Średnia
Kontrola	2,96	3,23	3,34	3,18 ± 0,11	12,92	14,11	13,33	13,45 ± 0,35
Nawożenie mineralne	3,52	2,10	3,43	3,02 ± 0,46	12,93	12,57	13,23	12,91 ± 0,19
Obornik	2,89	2,12	3,41	2,81 ± 0,37	13,13	12,88	14,58	13,53 ± 0,53
Osad garbarski	3,56	3,12	3,11	3,26 ± 0,15	13,32	12,86	14,41	13,53 ± 0,46
NIR _{p<0,05}	0,453			-	n.s.			-

DYSKUSJA

Działanie odkwaszające nawożenia organicznego zastosowanego w formie obornika i osadu garbarskiego było większe bezpośrednio po zastosowaniu niż po trzech latach badań. Mazur i Koc [9] stwierdzają, że zmiany pH pod wpływem nawożenia osadami garbarskimi były małe. Według cytowanych autorów wysoka zawartość wapnia wywołała stosunkowo niewielkie zmiany odczynu. Autorzy tłumaczą to wiązaniem wapnia przez wolne kwasy organiczne wyzwalające się w czasie rozkładu substancji tłuszczowych, których osady zawierają znaczne ilości. Stwierdzone na podstawie badań własnych zwiększenie kwasowości hydrolitycznej gleby po 3-latach badań znajduje potwierdzenie w badaniach Grzywnowicza i Strutyńskiego [5], którzy badając osady ściekowe (bytowo-gospodarcze z niewielką domieszką osadów przemysłowych) do celów nawozowych stwierdzili zwiększenie się wszystkich rodzajów kwasowości gleby łącznie z kwasowością hydrolityczną.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono porównywalny z obornikiem wpływ nawożenia osadem garbarskim na zawartość węgla organicznego i azotu ogólnego. Natomiast Mazur i Koc [9] piszą o bardziej korzystnym działaniu osadów pochodzenia garbarskiego niż obornika na zawartość węgla ogółem w glebie. Cytowani autorzy to korzystne działanie tłumaczą tempem rozkładu, ponieważ osady garbarskie ze względu na charakter masy organicznej rozkładają się wolniej niż obornik. Podkreślają oni również znaczne zmiany wartości stosunku C : N pod wpływem nawożenia osadami, czego nie stwierdził autor niniejszej pracy. Filipek-Mazur i in. [1] w badaniach nad składem frakcyjnym próchnicy w glebie nawożonej obornikiem oraz osadem nieprzetworzonym i kompostowanym nie stwierdzili większych zmian w zawartości węgla organicznego i azotu ogólnego.

Wśród czynników 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 [4]. W badaniach Jakubus i in. [6] 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 [3, 11] jest uzależniona w dużej mierze od odczynu gleby, a w przeprowadzonych badaniach odczyn gleby sprzyjał rozpuszczalności związków kadmu. Stwierdzone zawartości form ogólnych kadmu po trzech latach badań były porównywalne z ilościami kadmu oznaczonymi w formach rozpuszczalnych w kwasie solnym po pierwszym roku badań. Obniżenie zawartości form rozpuszczalnych tego pierwiastka w glebie po trzech latach badań znalazło również potwierdzenie w obniżeniu się ilości form ogólnych.

Jak podaje Kabata-Pendias i Pendias [7] stosowanie ścieków komunalnych o małej ilości chromu przez 80 lat może zwiększyć zawartość tego metalu w glebie z 13 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 rozpuczeniu i stanowi zagrożenie skażenia tym pierwiastkiem. W pracach innych autorów [2, 9, 14] nad zmianami zawartości chromu w glebach nawożonych materiałami pochodzenia garbarskiego stwierdzono zwiększenie zawartości tego pierwiastka, ale w formie ogólnej, co znalazło potwierdzenie w przeprowadzonych badaniach. Natomiast zastosowanie osadu garbarskiego nie spowodowało wyraźnego zwiększenia zawartości chromu ekstrahowanego roztworem HCl o stężeniu $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w glebie. Zwiększenie się ogólnej zawartości chromu po trzech latach badań w glebie obiektu kontrolnego, gdzie nie wprowadzano żadnego nawożenia, w stosunku do zawar-

tości oznaczonej w glebie analizowanej przed rozpoczęciem badań można tłumaczyć przejściem form chromu z połączeń odpornych na zastosowaną procedurę ekstrakcji chemicznej do form łatwiej ekstrahowanych mieszaniną kwasów azotowego(V) i nadchlorowego(VII).

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, konkretne żelaza i manganu [7,10]. 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. Działanie odkwaszające nawożenia organicznego zastosowanego w formie obornika i osadu garbarskiego było większe bezpośrednio po zastosowaniu niż po trzech latach badań. Nawożenie mineralne obniżało odczyn i zwiększało kwasowość hydrolityczną gleby głównie po pierwszym roku badań.
2. Stwierdzono porównywalny z obornikiem, a lepszy niż nawożenia mineralnego wpływ zastosowanego osadu garbarskiego na zawartość węgla organicznego i azotu ogólnego.
3. Największe różnice w zawartości rozpuszczalnych form badanych metali ciężkich stwierdzono bezpośrednio po zastosowanym nawożeniu. Rozpuszczalność badanych metali ciężkich zależała od rodzaju pierwiastka, a zastosowane nawożenie nie spowodowało nadmiernego uruchomienia badanych metali ciężkich.

PIŚMIENNICTWO

1. **Filipek-Mazur B., Mazur K., Gondek K.:** Skład frakcyjny próchnicy w glebie nawożonej obornikiem oraz osadami z oczyszczalni ścieków garbarskich i ich kompostami. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 349, Scs. Nauk. 64, 89-96, 1999.
2. **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, 1-112, 1997.
3. **Gambuś F., Rak M.:** Wpływ właściwości gleby na rozpuszczalność związków kadmu. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 472, 251-257, 2000.
4. **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.
5. **Grzywnowicz I., Strutyński J.:** Zmiany niektórych właściwości chemicznych gleby po zastosowaniu osadów ściekowych do celów nawozowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 467, 299-306, 1999.

6. **Jakubus M., Czekala J., Blecharczyk A.:** Wpływ wieloletniego nawożenia na frakcje mikroelementów w glebie. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 434, 443-448, 1996.
7. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa, 1993.
8. **Mazur T., Cieciko Z.:** Nawożenie organiczne w zintegrowanym rolnictwie. *Zesz. Nauk. AR w Szczecinie*, 211, *Roln.*, 84, 285-288, 2000.
9. **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.
10. **Mocek A., Owczarzak W.:** Wiązanie Cu, Pb, Zn przez próchnicę w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 411, 293-298, 1993.
11. **Niemyska-Lukaszuk J.:** Wpływ składu granulometrycznego i odczynu gleby na zawartość przyswajalnych form metali ciężkich. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 456, 251-255, 1995.
12. PN-R-04031.1997. Polska norma pt.: „Pobieranie próbek”.
13. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dn. 1.08.2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. (Dz. U. Nr. 134, poz. 1140).
14. **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 FERTILIZERS, FARMYARD MANURE AND TANNERY SLUDGE TREATMENTS ON SOME SOIL PROPERTIES AND HEAVY METAL SOLUBILITY

K. Gondok

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

A b s t r a c t . Tannery sludge belongs to a wide spectrum of sewage sludge kinds formed after treatment of various types of industrial wastes. A hindrance to its management is its high concentration of chromium, which is used in a technological process of hide tanning. Chromium concentration in these materials depends on the sewage treatment technology. A definitely lower content of this element is detected in tannery sludge formed in result of chemical than biological treatment. The work aimed to compare, in a field experiment, the effect of applied mineral and farmyard manure treatments with the activity of tannery sludge of chemical origin on selected soil properties and heavy metal contents. De-acidifying activity of organic treatment applied in the form of farmyard manure and tannery sludge was bigger immediately after the application than after three years of the investigations. Mineral treatment significantly decreased the soil reaction and increased soil hydrolytic acidity mainly after the first year of the investigations. The effect of the applied tannery sludge, comparable with farmyard manure but better than mineral treatment effect, was observed on organic carbon and total nitrogen contents. The biggest differences in the contents of the studied metal soluble forms were detected immediately after the treatment application. Solubility of the studied heavy metals depended on the kind of element whereas the used treatment did not cause an excessive mobilisation of the investigated heavy metals.

K e y w o r d s : fertilization, soil, tannery sludge, heavy metals.