

Barbara Symanowicz*, Stanisław Kalembasa*

**WPŁYW STOSOWANIA ODPADOWYCH MATERIAŁÓW
ORGANICZNYCH I ICH MIESZANIN NA ZMIANY ZAWARTOŚCI
ŻELAZA I MOLIBDENU W GLEBIE I ŻYCICY WIELOKWIATOWEJ
(*LOLIUM MULTIFLORUM LAM.*)**

**THE INFLUENCE OF APPLICATION ON THE WASTE ORGANIC
MATERIALS AND THEIR MIXTURES ON THE CHANGES OF CONTENT
IRON AND MOLYBDENUM IN SOIL AND ITALIAN RYEGRASS
(*LOLIUM MULTIFLORUM LAM.*)**

Słowa kluczowe: węgle brunatne, osady ściekowe, życica wielokwiatowa, żelazo, molibden.

Key words: brown coals, waste activated sludge, Italian ryegrass, iron, molybdenum.

*The three years pot experiment was carried of totally random scheme wich control object in three replications. The aimed was research the effect of waste brown coals, sludges as well as their mixtures of changes in the content iron and molybdenum in organic materials, soil and ryegrass (*Lolium multiflorum Lam.*).*

The total content of iron and molybdenum in organic materials, soil and dry mass of ryegrass was determined with the ICP-AES on emissoin spectrometr with inductive capivety plasm, following the "dry" mineralization of the samples.

The average content of iron in dry mass ryegrass was $250,5 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$ and molybdenum $3,11 \text{ mg} \times \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$ The highest content of iron was determinated in dry mass tested plant from objects fertilized with waste actvated sludges from Drosed and molybdenum after according waste brown coals from Konin.

* *Dr hab. inż. Barbara Symanowicz, prof. nadzw. AP i prof. dr hab. Stanisław Kalembasa – Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Wydział Przyrodniczy, Akademia Podlaska, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce; tel.: 25 643 12 76; e-mail: kalembasa@ap.siedlce.pl*

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach obserwuje się gwałtowne obniżanie poziomu próchnicy w glebach Polski. Główną przyczyną takiej sytuacji jest zmniejszenie średniej dawki obornika do 5,6 t na hektar. Poza tym zachodzi ciągła mineralizacja substancji organicznej, a także przemieszczanie jej w głąb profilu w wyniku pogłębionej orki. Taka sytuacja zmusza do poszukiwania innych, niekonwencjonalnych źródeł materii organicznej. Mogą to być między innymi osady ściekowe i odpadowe węgle brunatne, które są źródłem materii organicznej, mikroelementów i pierwiastków śladowych [Baran i in. 2004; Gworek, Giercuskiewicz-Bajtlik 2004; Jankowska i in. 2008; Maciejewska 1998, 2003; Maciejewska, Pusz 2007; Ustawa o zmianie ustawy o odpadach... 2009]. Odpady mogą być wykorzystane w nawożeniu niektórych roślin, pod warunkiem, że nie będą zawierały szkodliwych ilości metali ciężkich i nie będą obciążone skażeniem sanitarnym [Ustawa o odpadach... 2001, Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska i Zasobów Naturalnych i Leśnictwa... 2002]. Po uzyskaniu przez lokalną oczyszczalnię certyfikatu zarządzania środowiskiem 14001 zwiększyły się możliwości rolniczego wykorzystania osadów ściekowych.

Żelazo (Fe) i molibden (Mo) należą do grupy mikroelementów niezbędnych dla roślin i zwierząt [Kabata-Pendias i Pendias 2000]. Zawartość tych pierwiastków w glebie i roślinie wymaga troskliwego monitoringu, ponieważ potencjalnie niebezpieczne ich poziomy mogą być osiągnięte w roślinnej diecie pokarmowej zwierząt bez objawów szkodliwego wpływu takich poziomów żelaza i molibdenu na roślinach.

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

2. MATERIAŁ I METODY

Trzyletnie doświadczenie wazonowe przeprowadzono metodą całkowicie losową z obiektem kontrolnym w trzech powtórzeniach. W badaniach wykorzystano glebę o wartości pH w H_2O – 7,5 oraz w 1 mol $KCl \cdot dm^{-3}$ – 6,9, całkowitej zawartości węgla w związkach organicznych $11,5 g \cdot kg^{-1}$ i azotu całkowitego $1,0 g \cdot kg^{-1}$ oraz całkowitej zawartości żelaza – $2347 mg \cdot kg^{-1}$ i molibdenu – $0,96 mg \cdot kg^{-1}$.

Do wazonów wypełnionych glebą (piasek gliniasty lekki) w ilości 8 kg dodano odpadowe węgle brunatne, osady ściekowe, ich mieszaniny i obornik w ilości 7,5% masy gleby w wazonie. Stosowano także nawożenie mineralne w formie polifoski 8 (przedsiewnie) i saletry amonowej (pogłównie po I i II pokosie) w stosunku 1:1:1 (N:P:K) na wazon. Nasiona życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) odmiany *Kroto* wysiewano w ilości 1 g na wazon. W sezonie wegetacyjnym wilgotność utworu glebowego utrzymywano na poziomie 60% polowej pojemności wodnej (ppw).

W każdym roku zbierano cztery pokosy trawy w odstępach 30-dniowych. Pobrane próby trawy wysuszono i rozdrobniono. Po zakończeniu eksperymentu pobrano próby materiału glebowego, wysuszono i przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W tak przygotowanych materiałach oznaczono zawartość Fe i Mo metodą ICP – AES, na spektrofotometrycznym z indukcyjnie wzbudzaną plazmą [Szczepaniak 2005]. W roztworze analitycznym uzyskanym po mineralizacji biomasy trawy oraz utworu glebowego i stosowanych materiałów odpadowych „na sucho”, w piecu muflowym, nastawionym na postępujące zwiększanie temperatury do 450°C.

Po całkowitym utlenieniu organicznych związków zawartych w próbce, popiół w tyglu zalano 5 cm³ HCl (1:1) w celu rozłożenia węglanów, wydzielenia krzemionki oraz uzyskania anionów kwasów nieorganicznych i chlorków badanych kationów. Nadmiar kwasu HCl odparowano na łaźni piaskowej do sucha. Zawartość tygla powtórnie zalano HCl (10%) i uzyskany roztwór przeniesiono do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, przez twardy sączek w celu oddzielenia krzemionki. Zawartość na sączku trzykrotnie przemyto rozcieńczonym HCl, a zawartość kolby uzupełniono do kreski, uzyskując roztwór analityczny do dalszych oznaczeń na aparacie Optima 3200 RL firmy Perkin Elmer.

Uzyskane wyniki opracowano metodą analizy wariancji w celu oceny istotności różnic. W razie istotnych różnic wartości najmniejszej istotnej różnicy (NIR) wyliczono według testu Tukey'a, przy poziomie istotności $p = 0,05$.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW I Dyskusja

W tabeli 1 przedstawiono wykaz i opis obiektów, które były przedmiotem prowadzonego doświadczenia. Wykorzystane w badaniach komponenty charakteryzowała istotnie zróżnicowana zawartość żelaza i molibdenu (tab. 2). Najmniejsze ilości żelaza oznaczono w oborniku – 578 mg·kg⁻¹ s.m., a molibdenu – 0,4 mg·kg⁻¹ s.m. w odpadowym węglu brunatnym z Sieniawy.

Ilość oznaczonych pierwiastków śladowych nie przekraczała dopuszczalnych norm na ich zawartość w tych materiałach [Gworek, Giercuskiewicz-Bajtlik 2004, Kabata-Pendias, Pendias 2000, Rozporządzenie MOSZNiL ... 2002, Ustawa o zmianie ustawy o odpadach ... 2009]. Największa zawartość Fe charakteryzowała odpadowy węgiel brunatny z Kopalni Węgla Brunatnego w Sieniawie, a największa zawartość molibdenu – osady ściekowe z Oczyszczalni Komunalno-Przemysłowej w Siedlcach.

Po zakończeniu doświadczenia wykonano analizy na zawartość żelaza i molibdenu w podłożu glebowym (tab. 3). Obliczenia statystyczne wykazały istotne zróżnicowanie zawartości żelaza i molibdenu pomiędzy obiektami.

Duże ilości oznaczonych pierwiastków w podłożu glebowym po trzyletnim cyklu badań mogą świadczyć o możliwości wykorzystania takiego podłoża do dalszych badań, po uzupełnieniu podstawowego nawożenia mineralnego. Zawartość żelaza oznaczona na obiektach

cie kontrolnym (piasek gliniasty lekki) znalazła potwierdzenie w badaniach [Benedycki i in. 2001, Kalembasa, Wiśniewska 2004], natomiast zawartość molibdenu kształtowała się na niskim poziomie, analogicznie jak w badaniach innych autorów [Kabata-Pendias, Pendias 2000, Kalembasa i in. 2008]. Zastosowane w doświadczeniu materiały organiczne (odpadowe węgle brunatne, osady ściekowe, ich mieszaniny i obornik) wpłynęły na zwiększenie zawartości żelaza i molibdenu w podłożu.

Tabela 1. Obiekty doświadczalne

Table 1. Experimental objects

Obiekty	Kombinacje
1	Kontrolny
2	Węgiel brunatny z Sieniawy
3	Węgiel brunatny z Konina
4	Osad ściekowy z Siedlec
5	Osad ściekowy z Drosedu
6	Osad ściekowy z Łukowa
7	Węgiel brunatny z Sieniawy
8	Węgiel brunatny z Sieniawy + osad ściekowy z Drosedu
9	Węgiel brunatny z Sieniawy + osad ściekowy z Łukowa
10	Węgiel brunatny z Konina + osad ściekowy z Siedlec
11	Węgiel brunatny z Konina + osad ściekowy z Drosedu
12	Węgiel brunatny z Konina + osad ściekowy z Łukowa
13	Obornik

Tabela 2. Zawartość żelaza i molibdenu w glebie, węglach brunatnych, osadach ściekowych i oborniku użytym w doświadczeniu w mg·kg⁻¹s.m.

Table 2. The content of iron and molybdenum in soil, brown coals, waste activated sludges and FYM used in experiment in mg·kg⁻¹ D.M.

Komponent	Zawartość	
	żelaza	molibdenu
Piasek gliniasty lekki	2347,0	0,96
Węgiel brunatny z Sieniawy	19733,0	0,40
Węgiel brunatny z Konina	1148,0	1,08
Osady z Siedlec	3344,0	6,78
Osady z Drosedu	2543,9	4,67
Osady z Łukowa	2027,0	5,30
Obornik	578,0	1,15
NIR _{0,05} dla komponentów	9,9	0,11

Tabela 3. Zawartość żelaza i molibdenu w glebie po zakończeniu doświadczenia, mg·kg⁻¹ s.m.**Table 3.** The content iron and molybdenum in soil after experiment, mg·kg⁻¹D.M.

Obiekty	Zawartość	
	Żelazo	Molibden
1	2186,3	0,50
2	3311,7	0,25
3	3036,7	1,01
4	3422,9	1,28
5	3699,1	0,81
6	3541,7	1,06
7	3602,1	0,89
8	3292,0	1,41
9	3208,2	0,99
10	3079,1	0,78
11	3517,3	0,99
12	3096,3	1,40
13	3316,3	1,11
Średnie	3254,6	0,96
NIR _{0,05} dla obiektów	501,5	0,53

W tabeli 4 przedstawiono zmiany zawartości żelaza w życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) pod wpływem badanych czynników.

Tabela 4. Zawartość żelaza w życicy wielokwiatowej (średnie z trzech lat) w mg·kg⁻¹ s.m.**Table 4.** Content of iron in Italian ryegrass (means of the three years) in mg·kg⁻¹ D.M.

Obiekty	Zawartość żelaza			wartości średnie
	lata			
	I	II	III	
1	325,3	240,8	312,8	293,0
2	233,4	248,8	171,1	217,8
3	340,5	237,5	222,2	266,7
4	294,8	209,7	183,6	229,4
5	411,7	255,6	232,1	299,8
6	294,1	252,6	221,3	256,0
7	264,5	231,2	156,0	217,2
8	259,0	244,9	156,6	220,2
9	298,9	223,5	158,6	227,0
10	276,7	213,0	196,5	228,7
11	306,8	235,5	168,8	237,0
12	381,4	294,6	195,9	290,6
13	312,1	292,8	215,6	273,5
Średnie	307,6	244,6	199,3	250,5

NIR_{0,05} dla: obiektów (A) – 41,8; lat (B) – 14,0; interakcji: AxB – 72,4, BxA – 50,5.

Żelazo należy do mikroelementów niezbędnych do wzrostu oraz rozwoju roślin wyższych i niższych, pełniących funkcje fizjologiczne i biochemiczne w organizmach roślinnych [Kabata-Pendias, Pendias 2000]. Średnia zawartość żelaza, które oznaczono w suchej masie życicy wielokwiatowej wynosiła 250,5 mg·kg⁻¹s.m.

Obliczenia statystyczne wykazały istotne zróżnicowanie w zawartości żelaza pod wpływem badanych czynników oraz ich współdziałania. Największą ilość żelaza – 299,8 mg·kg⁻¹s.m. – oznaczono w życicy zebranej z obiektu 5 (osad ściekowy z Drosedu). Zbliżone ilości żelaza zawierała również biomasa rośliny testowej, zebrana z obiektu kontrolnego i obiektu, na którym zastosowano odpadowy węgiel brunatny z Konina oraz osad ściekowy z Łukowa (obiekt 12).

Analiza wariancji wykazała istotne, systematyczne zmniejszanie zawartości żelaza w życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) w poszczególnych latach badań (od 307,6 mg·kg⁻¹ s.m. w 1998 r. do 199,3 mg·kg⁻¹ s.m. w 2000 r.). Analogiczną tendencję zmniejszania się zawartości żelaza w suchej masie mieszanki pastwiskowej w kolejnych latach badań stwierdzono także w pracach innych autorów [Benedycki i in. 2001].

Obliczenia statystyczne potwierdziły istotną współzależność między zastosowaniem różnych rodzajów odpadów oraz ich mieszanin i latami prowadzenia badań. Oznaczona zawartość żelaza w przeprowadzonych badaniach mieściła się w zakresie zawartości optymalnej w roślinach [Anke 1987, Gorlach 1991]. Uzyskane wyniki w badaniach własnych były porównywalne z wynikami badań [Kalembasa, Wiśniewska 2004], w których stosowano podłoże popieczarkowe. Zbliżoną zawartość żelaza oznaczono w runi użytków zielonych górskich [Wiśniowska-Kielian, Paździoro 2004]. W runi łąkowej nawadnianej ściwkami krochmalniczo-browarnianymi [Grabowski i in. 2000], a także w życicy wielokwiatowej nawożonej wermikompostem, uzyskanym z komunalnych osadów ściekowych [Czyż i in. 2001], zawartość tego mikroelementu natomiast była ok. dwu-, trzykrotnie mniejsza w porównaniu do wyników badań własnych autorów niniejszego opracowania.

W celu określenia zależności między zawartością żelaza w glebie po zakończeniu badań i żelaza całkowitego w biomacie rośliny testowej obliczono współczynniki korelacji i wyznaczono równania regresji prostej. Uzyskane dane wskazują na istotną ujemną zależność ($r = -0,65$) między zawartością żelaza w glebie a zawartością żelaza w roślinie testowej zebranej w III roku badań ($y = 441,16 - 0,07x$).

Średnia zawartość molibdenu w życicy wielokwiatowej wynosiła 3,11 mg·kg⁻¹s.m. (tab. 5) i była istotnie zróżnicowana w zależności od badanych czynników oraz ich współdziałania. Dodatek do gleby mieszaniny węgla brunatnego z Konina z osadem ściekowym z Łukowa (obiekt 12) oraz obornika (obiekt 13) istotnie wpłynął na zmniejszenie zawartości molibdenu w biomacie rośliny testowej w porównaniu z jego zawartością oznaczoną w życicy wielokwiatowej zebranej z obiektu kontrolnego. W roku 2000 (ostatnim roku badań) ilość molibdenu w suchej masie życicy zmniejszyła się o 31,2% w stosunku do pierwszego roku badań. Oznaczona zawartość molibdenu w badaniach własnych była porównywalna z wyini-

kami innych badań [Kalembasa i Wiśniewska 2004, Kalembasa i in. 2008]. Uzyskane wyniki mieściły się w zakresie zawartości normalnej w roślinach [Gorlach 1991]. Korelacja między zawartością molibdenu w glebie po zakończeniu badań a zawartością molibdenu w biomacie życicy wielokwiatowej zebranej w III roku badań była dodatnia ($r = 0,23$).

Tabela 5. Zawartość molibdenu w życicy wielokwiatowej (średnie z trzech lat) w $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.

Table 5. Content of molybdenum in Italian ryegrass (means of the three years) in $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ D.M.

Obiekty	Zawartość molibdenu			Średnie
	lata			
	I	II	III	
1	4,60	2,30	2,95	3,28
2	4,50	2,23	2,30	3,01
3	4,87	3,40	3,00	3,76
4	3,63	3,81	2,58	3,34
5	3,87	2,68	2,83	3,13
6	3,79	2,51	2,30	2,87
7	3,26	3,34	3,00	3,04
8	3,44	2,63	3,42	3,16
9	4,38	2,25	2,41	3,01
10	4,64	2,50	2,57	3,24
11	4,63	3,03	2,51	3,39
12	2,90	2,54	2,55	2,66
13	2,68	2,51	2,54	2,58
Średnie	3,91	2,75	2,69	3,11

$\text{NIR}_{0,05}$ dla: obiektów (A) – 0,66; lat (B) – 0,22; interakcji: $A \times B - 1,14$, $B \times A - 0,80$.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono ujemną zależność ($r = - 0,65$) między ilością żelaza wprowadzonego do gleby z odpadami a ilością żelaza oznaczonego w biomacie życicy wielokwiatowej w I roku badań. Również dla molibdenu analogiczna zależność była ujemna ($r = - 0,26$).

Zmniejszenie zawartości badanych pierwiastków w suchej masie rośliny testowej było zróżnicowane w poszczególnych latach uprawy. W II roku doświadczenia w większym stopniu w biomacie życicy wielokwiatowej zmniejszała się zawartość molibdenu, a w III roku badań – żelaza.

4. WNIOSKI

1. Zastosowane odpadowe materiały organiczne oraz ich mieszaniny zwiększyły zawartość żelaza i molibdenu w glebie.
2. Odpadowe węgle brunatne, osady ściekowe oraz ich mieszaniny istotnie różnicowały zawartość żelaza (Fe) i molibdenu (Mo) w suchej masie życicy wielokwiatowej.
3. W kolejnych latach badań nastąpiło zmniejszenie zawartości żelaza i molibdenu w suchej masie życicy.

4. Oznaczona zawartość żelaza i molibdenu w suchej masie trawy mieściła się w zakresie liczb granicznych dopuszczalnych dla pasz.

PIŚMIENNICTWO

- ANKE M. 1987. Kolloquien des Instituts für Pflanzenernährung. Jena 2: 110–127.
- BARAN S., WÓJCIKOWSKA-KAPUSTA A., ŻUKOWSKA A., OLESZCZUK P. 2004. Wykorzystanie kompostów do odkwaszania gleb na gruntach zdewastowanych przez intensywne zakwaszenie. *Rocz. Gleb.* LV(2): 9–15.
- BENEDYCKI S., GRZEGORCZYK S., GRABOWSKI K., PUCZYŃSKI J. 2001. Zawartość składników pokarmowych w runi mieszanek pastwiskowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 479: 31–36.
- CZYŻ H., KITCZAK T., TRZASKOŚ M. 2001. Wpływ wermikompostu na plon i skład chemiczny życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum*). *Pam. Puł.* 125: 21–26.
- GORLACH E. 1991. Zawartość pierwiastków śladowych w roślinach pastewnych jako miernik ich wartości. *Zesz. Nauk. AR w Krakowie* 262(34): 13–22.
- GRABOWSKI K., GRZEGORCZYK S., BIENIEK B., BENEDYCKI S. 2000. Zawartość mikroelementów w runi łąkowej nawadnianej ściekami. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 471: 699–703.
- GWOREK B., GIERCUSZKIEWICZ-BAJTLIK M. 2004. Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych w aspekcie ochrony gleb i wód w aktach prawnych Unii Europejskiej i Polski. *Rocz. Gleb.* LV(2): 151–161.
- JANKOWSKA J., CIEPIELA G., A., JANKOWSKI K. 2008. Wpływ rekultera na początkowy wzrost i rozwój wybranych gatunków traw. *Ochr. Środ. i Zasob. Natur.* 37 IOŚ: 159–169.
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 2000. *Trace Elements in Soils and Plants*. (3-rd Edition), CRC Press.
- KALEMBASA D., WIŚNIEWSKA B. 2004. Wykorzystanie podłoża popieczarkowego do rekultywacji gleb. *Rocz. Gleb.* LV(2): 209–217.
- KALEMBASA S., SYMANOWICZ B., WYSOKIŃSKI A. 2008. Wpływ kompostowanych osadów ściekowych z korą i trocinami oraz ich współdziałanie z NPK na zawartość wybranych mikroelementów w glebie i roślinie. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 526: 334–335.
- WIŚNIEWSKA-KIELIAN B., PAŹDZIORKO A. 2004. Ocena zawartości mikroelementów w roślinności użytków zielonych w regionie górskim. *Ann. UMCS, Sec.E* 59, 3: 1371–1379.
- MACIEJEWSKA A. 1998. Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb. *Wyd. Politechnika Warszawska*: 74.
- MACIEJEWSKA A. 2003. Węgiel brunatny jako źródło materii organicznej. W: *Substancje humusowe w glebach i nawozach*. PTSH, Wrocław, roz. 4: 39–59.
- MACIEJEWSKA A., PUSZ A. 2007. Wpływ węgla brunatnego na zawartość metali ciężkich w roślinach. *Ochr. Środ. i Zasob. Natur.* 3 IOŚ: 284–291.

Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych (Dz.U. 2002 r. Nr 134, poz. 1140).

SZCZEPANIAK W. 2005. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Wyd. PWN, Warszawa: 165–168.

Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. o odpadach. Dz.U. Nr 62, poz. 628.