



Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych

*Ewa Ociepa, Agnieszka Ociepa-Kubicka,
Ewa Okoniewska, Joanna Lach
Politechnika Częstochowska*

1. Wstęp

Czynniki glebowe oraz nawozowe mają najsilniejszy wpływ na zawartość fitodostępnych frakcji metali ciężkich w glebie, a tym samym na poziom akumulacji tych pierwiastków w roślinach. Spośród fizykochemicznych właściwości gleby wpływających na ilość dostępnych dla roślin form metali ciężkich decydującą rolę odgrywają: typ gleby, skład granulometryczny, zawartość substancji organicznej, właściwości sorpcyjne, odczyn oraz potencjał oksydoredukcyjny [5, 7]. Występująca w glebie substancja organiczna w postaci związków próchnicznych, jak i ta wprowadzana do gleby wraz z nawozami naturalnymi, organicznymi, organiczno-mineralnymi, przyczynia się do ograniczenia ilości dostępnych dla roślin form metali ciężkich, a tym samym uzyskania plonu charakteryzującego się obniżoną zawartością omawianych pierwiastków [15, 19]. W tym celu można stosować tradycyjne nawozy jak obornik, komposty lub nawozy niekonwencjonalne wykonane np. na bazie osadów ściekowych czy węgla brunatnego.

W pracy założono, że mobilność cynku i kadmu w środowisku glebowym można ograniczyć przez utrzymanie odpowiedniego odczynu gleby oraz wprowadzenie nawożenia zwiększającego pojemność sorpcyjną gleb. Testowano wpływ autorskiego preparatu składającego się z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów z węgla brunatnego wzbogaconego o mineralny nawóz potasowy na zawartość form bioprzy-

swajalnych Cd i Zn w środowisku glebowym i zawartość metali w biomasie miskanta olbrzymiego. Badania wykonano dla dwóch gleb słabo zanieczyszczonych cynkiem i kadmem (II^0) różniących się typem, odczynem, składem granulometrycznym, warunkami sorpcyjnymi itd. Efekty stosowania opracowanego preparatu porównano z działaniem samych osadów, mieszaniny osadów i nawozów mineralnych, mieszaniny węgla brunatnego i nawozów mineralnych oraz z nawożeniem samymi nawozami mineralnymi.

2. Materiał i metody

2.1. Charakterystyka gleb i substratów nawozowych

Pod uprawę roślin przeznaczono gleby zmienione antropogenicznie z uwagi na oddziaływanie emisji przemysłowych.

Gleba nr 1 pobrana została z pola nieużytkowanego rolniczo zlokalizowanego na obrzeżach Częstochowy w odległości ok. 3,0 km na północ od Huty Częstochowa. Budowa profilu glebowego oraz analiza map glebowych pozwala stwierdzić, że była to gleba płowa, odgórnie oglejona, należąca do gleb lekkich o odczynie kwaśnym. Charakteryzowała się niską zawartością potasu i azotu, średnią zawartością fosforu i bardzo niską zawartością magnezu i wapnia.

Gleba nr 2 pobrana została z pastwiska w miejscowości Dyrdy gm. Woźniki Śl. Pod względem składu granulometrycznego należy zaliczyć ją do gleb lekkich o odczynie lekko kwaśnym. Budowa profilu glebowego oraz analiza map glebowych pozwala stwierdzić, że była to gleba opadowo glejowa właściwa należąca do grupy granulometrycznej piasku słabo gliniastego o odczynie kwaśnym. Charakteryzowała się niską zawartością potasu, średnią zawartością fosforu, azotu i magnezu oraz niską zawartością wapnia.

Do sporządzania mieszanek nawozowych użyto osadów z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych, ustabilizowanych, odwodnionych, o odczynie lekko kwaśnym, wysokiej zawartości substancji organicznej i stosunkowo niskiej zawartości metali ciężkich. Osady zastosowane do doświadczeń charakteryzowały się dobrymi właściwościami nawozowymi z uwagi na zawartość azotu, fosforu. Właściwości fizyczne, chemiczne i mikrobiologiczne osadów ściekowych po-

zwoliły na zastosowanie ich pod uprawę roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz [14].

Węgiel brunatny stanowiący podstawowy komponent zastosowanych mieszanek nawozowych pochodził z Kopalni Węgla Brunatnego w Bełchatowie, należał do odmian miękkich węgla brunatnych tzw. węgla ziemistych. Użyty został w postaci rozdrobnionej o średnicy cząstek mniejszej od 3 mm. Zastosowany w doświadczeniu węgiel zawierał 29,8% wody, miał odczyn kwaśny.

Zastosowany do doświadczeń popiół z węgla brunatnego pochodził z trzeciego filtra odpylania spalin powstających ze spalania węgla brunatnego w elektrowni w Bełchatowie. Zastosowany został jako komponent mieszanki nawozowej organiczno-mineralnej głównie w celu podniesienia jej pH, a tym samym odkwaszenia gleb. Należy podkreślić, że był on istotnym źródłem Ca i Mg.

Skład i dawka testowanej autorskiej mieszanki nawozowej składającej się z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popiołów z węgla brunatnego wzbogaconej o mineralny nawóz potasowy zostały dostosowane do wymagań uprawianej rośliny (miskanta olbrzymiego), jakości nawożonej gleby i obowiązujących przepisów.

2.2. Doświadczenie wazonowe

Doświadczenie wazonowe prowadzono w warunkach półnaturalnych od kwietnia 2007 do stycznia 2008 roku. Do badań przeznaczono glebę z okolic Huty Częstochowa i miejscowości Dyrdy gm. Woźniki Śl. W okresach bez opadów lub o niskich wartościach opadu rośliny podlewano do uzyskania 60% połowej pojemności wodnej. Glebę do doświadczeń pobrano z 30 punktów leżących po przekątnej terenu badań z warstwy od 0 do 20 cm. Wazony użyte w doświadczeniu miały pojemność 11 dm³. Wazony napełniono glebą w stanie jej naturalnej wilgotności po uprzednim przesianiu przez sito o średnicy oczek 5 mm. Dla każdej gleby zastosowano 6 kombinacji nawożenia w czterech powtórzeniach. W każdym wazonie wysadzono po dwie sadzonki miskanta olbrzymiego. Nawożenie wykonano jednorazowo przed wysadzeniem roślin. Szczegółowy schemat doświadczenia z uwzględnieniem rodzajów i dawek nawozów przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Schemat doświadczenia wazonowego**Table 1.** The investigated fertilization combinations in the pots experiment

Kombinacje nawożenia	Rodzaj i dawka nawozu
K	Kontrola – 11 kg gleby
O	11 kg gleby + 795 g osadów ściekowych (36 t s.m./ha)
O+W+P	11 kg gleby + 477 g osadów ściekowych + 85 g węgla brunatnego + 22 g popiołu z węgla brunatnego (ok.36 t s.m./ha) + 0,55 g soli potasowej (100 kg/ha)
O+NPK	11 kg gleby + 398 g osadów ściekowych (18 t s.m./ha) + 0,83 g polifoska + 0,55 g saletrzak + 0,28 g saletra amonowa (300 kg/ha)
W+NPK	11 kg gleby + 282 g węgla brunatnego (36 t s.m./ha) + 0,83 g polifoska + 0,55 g saletrzak + 0,28 g saletra amonowa (300 kg/ha)
NPK	11 kg gleby + 1,66 g polifoska + 1,1 g saletrzak + 0,56 g saletra amonowa (600 kg/ha)

2.3. Metody badań

Pobieranie i przygotowanie próbek gleb do analiz wykonano wg BN-78/9180-02.

W glebach po 3 tygodniowym okresie ustalania się równowagi geochemicznej oznaczono:

- pH w H₂O i 1 M KCl – pomiar wykonano metodą potencjometryczną z użyciem pH-metru CyberScan pH 10 zgodnie z PN-ISO-10390: 1997.
- Kwasowość hydrolityczną metodą Kappena zgodnie z PN-R-04027.
- Sumę zasadowych kationów w glebie oznaczono zmodyfikowaną metodą Kappena zgodnie z procedurą przedstawioną przez Karczewską i Kabałę [9].
- Zawartość całkowitą metali ciężkich w glebie i biomase roślin oznaczono na spektrofotometrze plazmowym ICP-AES firmy Thermo zgodnie z PN-ISO-11047:2001, po uprzednim zmineralizowaniu materiału w mieszaninie stężonych kwasów HCl i HNO₃ zachowując proporcje 3:1 + dodatek 30% H₂O₂.
- Formy biodostępne metali oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej po ekstrakcji roztworem 0,01 M CaCl₂ (formy łatwo dostęp-

ne). Zawartość form metali potencjalnie dostępnych oznaczono po ekstrakcji roztworem 1 M HCl według procedury Karczewskiej, Kabały [9].

- Do oceny stopnia unieruchomienia metali w glebach wyznaczono współczynnik immobilizacji I_f :

$$I_f = \frac{C_O^G - C_K^G}{C_O^P - C_K^P} \quad (1)$$

gdzie:

C_O^G – stężenie początkowe pierwiastka w glebie [mg kg^{-1} s.m.]

C_K^G – stężenie końcowe pierwiastka w glebie [mg kg^{-1} s.m.]

C_O^P – stężenie początkowe pierwiastka w podłożach wzbogaconych [mg kg^{-1} s.m.]

C_K^P – stężenie końcowe pierwiastka w podłożach wzbogaconych [mg kg^{-1} s.m.]

Otrzymane wyniki badań poddano analizie statystycznej metodą analizy wariancji i regresji jednoczynnikowej. Szczegółowej analizy istotności różnic między wynikami poszczególnych kombinacji nawożenia w porównaniu z kontrolą dokonano za pomocą testu Studenta na poziomie istotności $p = 0,05$ (*).

3. Wyniki badań i ich omówienie

3.1. Wpływ nawożenia na pH i właściwości sorpcyjne gleby

Odczyn gleby oraz zawartość materii organicznej są najistotniejszymi czynnikami wpływającymi na rozpuszczalność i dostępność metali ciężkich dla roślin [6]. Zmianą odczynu przeciwdziała dobrze rozbudowany kompleks sorpcyjny. Gleba 1 miała odczyn kwaśny (kontrola pH w 1 M KCl – 5,5), gleba 2 – lekko kwaśny (kontrola pH w 1 M KCl – 6,1). Wpływ nawożenia na zmianę pH obu gleb był niewielki ale należy podkreślić, że po ustaleniu równowagi geochemicznej gleba 1 i 2 nawożone O+W+P, O i O+NPK uzyskały wartość pH odpowiednio: ok. 6,0 i 6,5, którą większość autorów uważa się za wystarczającą dla gleb lekkich. Badania Gębskiego [5] donoszą, że biodostępność Cd i Zn jest ściśle związana z pH gleby. Ich mobilność rośnie już przy spadku pH poniżej 6,0 natomiast Cu i Pb właściwość tę wykazują dopiero przy $\text{pH} < 5,0$. Z kolei Blake i Goulding [2] informują, iż aktywność Cd rośnie przy pH

6,0–5,5, zaś Zn, Ni, Cu przy pH 5,5–5,0, a Pb przy pH < 4,5. Badania Nowak i Wojtasik [12] wykazały, że zawartość Cd była wyższa w marchwi uprawianej na glebie lekkiej kwaśnej (pH 4,2–4,7) niż na glebie ciężkiej o odczynie obojętnym (pH 7,0–7,5), chociaż gleba ciężka zawierała dwukrotnie większą zawartość Cd niż gleba lekka.

Liczne badania donoszą, że metale ciężkie po dostaniu się do gleby są sorbowane wymiennie przez kompleks sorpcyjny, jak również podlegają procesowi sorpcji biologicznej – mikrobiologicznej immobilizacji [3, 4, 7, 10]. Ponadto metale ciężkie mogą również ulec wytrąceniu w postaci związków nierozpuszczalnych. Procesy te prowadzą do zmniejszenia zawartości wolnych form metali ciężkich w środowisku glebowym [10, 15].

Wyniki przeprowadzonych badań wskazują, że wszystkie zastosowane rodzaje nawożenia poprawiły właściwości sorpcyjne gleb, ale w różnym zakresie. Świadczy o tym wzrost sumy kationów wymiennych i wyraźny wzrost pojemności sorpcyjnej gleby oraz stopnia wysycenia zasadami kompleksu sorpcyjnego. Wartość pojemności powyżej 8,0 cmol(+)/kg gleby świadczy o dobrej zdolności do magazynowania składników pokarmowych (tabela 2). Poprawa warunków sorpcyjnych wiąże się z wprowadzeniem do gleb substancji organicznej z zastosowanymi substratami nawozowymi. Liczne badania wskazują, że osady ściekowe ze względu na znaczne zawartości substancji organicznej, wprowadzone szczególnie do gleb lekkich poprawiają ich strukturę i właściwości sorpcyjne [1, 3, 4, 17, 18]. Nawozowe właściwości węgla brunatnych polegają przede wszystkim na trwałym wzbogaceniu gleb w substancję organiczną [8]. Należy podkreślić, że pojemność wymienna humusu przewyższa 4–12 razy zdolność mineralnych składników gleby.

Tabela 2. Wpływ zastosowanych nawozów na pH i właściwości sorpcyjne gleb
Table 2. The effects of the applied fertilization on pH and sorption capacity of soil

Kombinacja nawożenia	pH _{H2O}	pH _{1MKCl}	H _h – kwasowość hydrolytyczna	S – suma zasadowych kationów wymiennych	T – pojemność sorpcyjna	V – stopień wysycenia kationami zasadowymi
			cmol(+)/kg soil			
gleba 1						
K	5,81±0,10	5,50±0,04	2,80±0,05	2,90±0,10	5,70	50,8
O	6,13±0,12	5,80*±0,02	2,65*±0,07	5,32*±0,59	7,97	66,7
O+W+P	6,24*±0,10	5,93*±0,07	2,55±0,14	6,20*±0,72	8,75	70,8
O+NPK	6,11*±0,05	5,82*±0,01	2,66*±0,08	4,40*±0,50	7,06	62,5
W+NPK	5,90±0,60	5,72*±0,02	2,68*±0,06	4,66*±0,22	7,34	63,7
NPK	5,94±0,06	5,64*±0,03	2,78*±0,04	4,28*±0,15	7,06	60,6
gleba 2						
K	6,54±0,01	6,10±0,03	1,60*±0,06	4,30*±0,08	5,90	72,8
O	6,60±0,05	6,32±0,06	1,80*±0,04	6,70*±0,10	8,50	78,8
O+W+P	6,81*±0,02	6,53±0,01	1,55*±0,02	7,35*±0,12	8,90	82,6
O+NPK	6,70*±0,05	6,41*±0,03	1,62±0,12	6,05*±0,50	7,67	78,9
W+NPK	6,51±0,10	6,20*±0,03	1,64*±0,02	6,57*±0,25	8,21	80,0
NPK	6,62*±0,01	6,34*±0,02	1,72*±0,05	5,52±0,05	7,24	76,2

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

3.2. Mobilność metali w środowisku glebowym

Wprowadzone do gleby substraty, z wyjątkiem węgla brunatnego, spowodowały niewielki wzrost zawartości całkowitej cynku i kadmu w glebach, ale nie wpłynęło to na stopień zanieczyszczenia gleb Zn i Cd (II⁰). Zastosowane nawozy wpłynęły natomiast istotnie na ograniczenie rozpuszczalności Zn i Cd w 1 M HCl oraz w 0,01 M CaCl₂ (tabela 3).

Analiza wyników badań zawartych w tabeli 3 wskazuje, że zawartość form rozpuszczalnych cynku w 1 M HCl w zależności od gleby i rodzaju nawożenia wahała się od 63,7 do 89,9% zawartości całkowitej metalu. Rozpuszczalność kadmu 1 M HCl również była związana z rodzajem gleby i nawożenia, i wynosiła od 75,0 do 85,1%. Należy podkreślić, że 1 M HCl jest silnym roztworem ekstrakcyjnym, ekstrahuje metale związane z różnymi frakcjami takimi jak wymienna, węglanowa, tlenków i materii organicznej. Ekstrakcja 1 M HCl jest powszechnie wykorzystywana w badaniach rolniczych, a także dla oceny stanu zanieczysz-

czenia gleb. Dostarcza ona informacji o zawartości form metali ciężkich potencjalnie przyswajalnych dla roślin, wskazuje na możliwość uruchomienia metali z gleb i ich włączania do obiegu biologicznego. Ekstrakcję łagodnymi roztworami, np. 0,01 M CaCl_2 , w celu oznaczenia aktualnie przyswajalnych dla roślin form metali. Rozpuszczalność cynku i kadmu w 0,01 M CaCl_2 była znacznie niższa niż w 1 M HCl i wynosiła kilka procent zawartości całkowitej. Zawartość form rozpuszczalnych cynku w 0,01 M CaCl_2 w zależności od gleby i zastosowanego nawożenia wynosiła od 3,80 do 6,00%. Rozpuszczalność kadmu w 0,01 M CaCl_2 w zależności od gleby i zastosowanego nawożenia wynosiła od 3,10 do 5,80%. Rozpuszczalność cynku i kadmu w zastosowanych roztworach ekstrakcyjnych zależała od rodzaju gleby ale należy podkreślić, że kombinacje nawożenia O+W+P oraz W+NPK najkorzystniej wpłynęły na ograniczenie zawartości form rozpuszczalnych Zn i Cd w 1 M HCl i w 0,01 M CaCl_2 w obu badanych glebach.

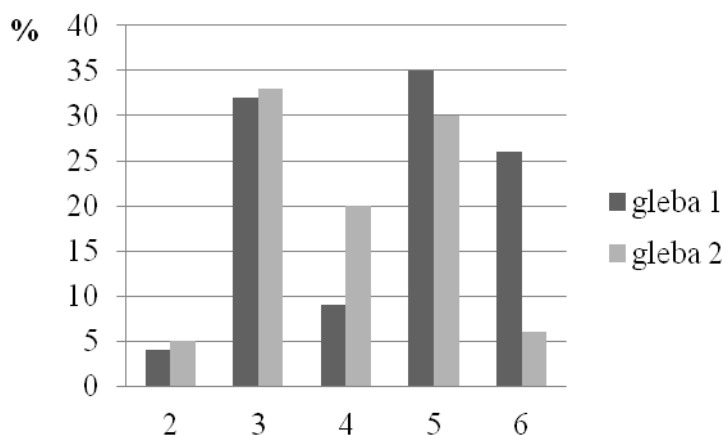
Na rysunkach 1,2 przedstawiono procentowe obniżenie (w porównaniu z kombinacją kontrolną) zawartości form cynku i kadmu uznawanych za bioprzyswajalne pod wpływem zastosowanego nawożenia. Obniżenie ekstrakcji metali w glebach w 0,01 M CaCl_2 było zróżnicowane po wprowadzeniu poszczególnych substratów i ich mieszanin. Dla obu gleb stwierdzono najwyższe ograniczenie ekstrakcji cynku i kadmu pod wpływem wprowadzenia do gleb mieszanin O+W+P i W+NPK.

Do oszacowania stopnia unieruchomienia metali w podłożach obliczono współczynniki immobilizacji I_f . Wartość I_f poniżej 1 świadczy o korzystnym wpływie nawożenia na uruchomienie metali ciężkich w glebie, a powyżej 1, o działaniu przyczyniającym się do immobilizacji metali ciężkich. Uzyskane wartości współczynnika I_f wskazują, że nawożenie O+W+P oraz W+NPK przyczyniły się do immobilizacji Zn i Cd w obu glebach (tabela 4).

Tabela 3. Wpływ nawożenia na zawartości cynku i kadmu w glebach
Table 3. The effect of fertilization on the content of zinc and cadmium in soil

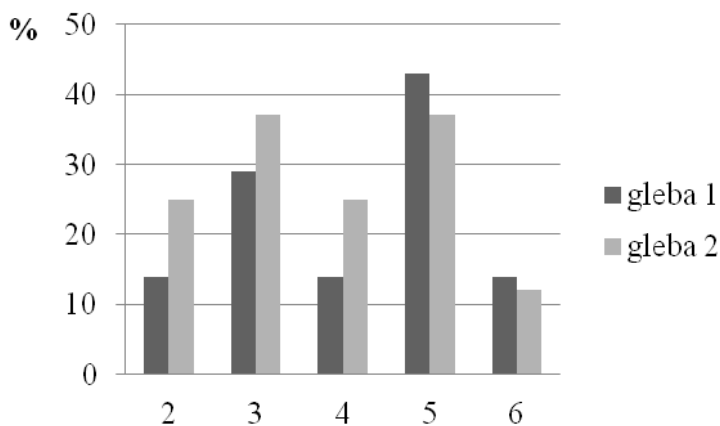
Kombinacja nawożenia	zawartość całkowita [mg/kg]	Formy oznaczone w 1 M HCl		Formy oznaczone w 0,01 M CaCl ₂	
		mg/kg	% zaw. całkowitej	mg/kg	% zaw. całkowitej
Cynk w glebie 1 po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	122,0±4,9	93,2±3,9	76,4	7,36±0,49	6,0
O	130,2*±2,7	89,3±4,9	68,5	7,09±0,37	5,5
O+W+P	125,9±8,9	80,2*±4,8	63,7	4,88*±0,73	4,0
O+NPK	126,0±7,9	90,4±9,8	71,7	6,70±0,61	5,3
W+NPK	121,9±6,3	80,7±6,1	66,2	4,75*±0,24	3,9
NPK	123,2±4,9	90,5±5,1	73,5	5,74*±0,61	4,6
Kadm w glebie 1 po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	1,21±0,12	1,03±0,08	85,1	0,07±0,00	5,8
O	1,23±0,10	1,03±0,10	84,4	0,06±0,01	4,9
O+W+P	1,21±0,15	0,92*±0,06	76,0	0,05*±0,01	4,1
O+NPK	1,21±0,11	0,93±0,09	76,2	0,06*±0,00	4,9
W+NPK	1,20±0,05	0,90*±0,01	75,0	0,04*±0,01	3,3
NPK	1,22±0,13	1,00±0,02	82,6	0,06*±0,00	5,0
Cynk w glebie 2 po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	144,7±5,0	130,2±2,0	89,9	8,3±1,5	5,7
O	150,2*±2,7	130,0±3,9	86,6	7,9*±1,0	5,3
O+W+P	146,8±8,9	126,4*±1,8	86,1	5,6*±2,7	3,8
O+NPK	147,0±8,0	128,5±4,8	87,4	6,6*±2,6	4,5
W+NPK	144,8±6,3	126,2*±1,1	87,1	5,8*±0,9	4,0
NPK	144,2±4,9	129,0±5,1	89,5	7,8*±2,6	5,4
Kadm w glebie 2 po osiągnięciu równowagi geochemicznej					
K	1,61±0,10	1,35±0,10	81,4	0,08±0,00	4,9
O	1,65±0,10	1,32±0,09	80,0	0,06±0,01	3,6
O+W+P	1,62±0,05	1,23*±0,08	75,9	0,05*±0,00	3,1
O+NPK	1,62±0,12	1,31±0,10	81,0	0,06*±0,00	3,7
W+NPK	1,59±0,08	1,20*±0,01	75,5	0,05*±0,01	3,1
NPK	1,64±0,03	1,33±0,06	81,0	0,07*±0,01	4,3

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



Rys. 1. Obniżenie ekstrakcji cynku w 0,01 M CaCl₂ pod wpływem zastosowanych substratów, kombinacje nawożenia: 2 – O, 3 – O+W+P, 4 – O+NPK, 5 – W+NPK, 6 – NPK

Fig. 1. The reduction of the solubility of zinc in 0.01 M CaCl₂ under the influence of the substrates, fertilizing combinations: 2 – O, 3 – O+W+P, 4 – O+NPK, 5 – W+NPK, 6 – NPK



Rys. 2. Obniżenie ekstrakcji kadmu w 0,01 M CaCl₂ pod wpływem zastosowanych substratów, kombinacje nawożenia: 2 – O, 3 – O+W+P, 4 – O+NPK, 5 – W+NPK, 6 – NPK

Fig. 2. The reduction of the solubility of zinc in 0.01 M CaCl₂ under the influence of the substrates, fertilizing combinations: 2 – O, 3 – O+W+P, 4 – O+NPK, 5 – W+NPK, 6 – NPK

Tabela 4. Wartości współczynników immobilizacji metali ciężkich
Table 4. The degrees of immobilization values of heavy metals

Kombinacja nawożenia	Zn		Cd	
	Gleba 1	Gleba 2	Gleba 1	Gleba2
O	0,75	0,80	0,67	0,84
O+W+P	1,50	1,10	1,50	1,35
O+NPK	0,75	1,02	1,00	0,95
W+NPK	1,50	1,30	2,00	1,24
NPK	1,00	0,95	1,00	0,87

3.3. Zawartość metali ciężkich w biomase roślin

W literaturze można spotkać sprzeczne opinie dotyczące zależności między całkowitą zawartością metali w glebie a ich dostępnością dla roślin [13, 16]. Uzyskane wyniki nie wskazują na jednoznaczną zależność między całkowitą zawartością metali ciężkich w glebie i roślinach. Stwierdzono natomiast wpływ nawożenia na pobieranie i zawartość Zn i Cd w częściach nadziemnych roślin. W biomase roślin kombinacji kontrolnej zawartość Zn i Cd była najwyższa chociaż najwyższe stężenie metali występowało w glebie nawożonej osadami (tabela 5). Należy jednak podkreślić, że badania dotyczące pobierania pierwiastków śladowych przez rośliny w efekcie wprowadzania osadów ściekowych do gleb są niejednoznaczne. Wg badań Mc Bride [11] nie ma dostatecznych dowodów na to, iż Cd wprowadzony do gleby z osadami ściekowymi jest mniej fitodostępny od kadmu obecnego w glebie. Chociaż podkreśla on, że materia organiczna wprowadzana do gleby z osadami może ograniczać pobieranie Cd przez rośliny.

W przeprowadzonym doświadczeniu tendencje do pobierania Zn i Cd przez rośliny były związane ze zmianami rozpuszczalności metali ciężkich w badanych roztworach ekstrakcyjnych. Istotne obniżenie zawartości metali w częściach nadziemnych miskań stwierdzono przy zastosowaniu mieszaniny węgla brunatnego, osadów ściekowych i popiołów z węgla brunatnego lub węgla brunatnego i nawozów mineralnych. W biomase roślin nawożonych W+NPK stwierdzono mniejszą zawartość cynku, dla roślin gleby 1 o ok. 13,0%, a gleby 2 o ok. 9,0% w stosunku do roślin uprawianych na glebach kontrolnych. Dla obu gleb wzbogacanych O+W+P stwierdzono mniejszą zawartość cynku w roślinach o ok. 15,0%. Zawartość kadmu w biomase roślin nawożonych

W+NPK była dla roślin wysadzonych na glebie 1 o ok. 9,0%, a glebie 2 o ok. 20,0% mniejsza w stosunku do zawartości w roślinach uprawianych na glebie nienawożonej. W biomase roślin nawożonych O+W+P stwierdzono mniejszą zawartość kadmu, dla roślin gleby 1 o ok. 15,0%, a gleby 2 o ok. 17,0% w stosunku do roślin uprawianych na glebach kontrolnych. Cechą charakterystyczną była niższa zawartość obu metali w roślinach uprawianych na glebie 2 co należy wiązać z wyższym pH tej gleby i z wyższymi zdolnościami sorpcyjnymi.

Tabela 5. Zawartość Zn i Cd w częściach nadziemnych miskanta olbrzymiego [mg kg⁻¹ s.m.]

Table 5. The Zn i Cd content in the aerial parts of *Miscanthus giganteus*, [mg kg⁻¹ DM]

Kombinacja nawożenia	Zn	Cd	Zn	Cd
	Gleba 1		Gleba 2	
K	23,70±1,06	0,46±0,02	21,90±0,12	0,36±0,01
O	22,85±2,45	0,43±0,02	20,20±0,90	0,32±0,02
O+W+P	20,10*±0,90	0,39*±0,01	18,70*± 0,30	0,30*±0,03
O+NPK	21,15±3,80	0,41±0,04	20,72±0,78	0,31±0,08
W+NPK	20,60*±1,00	0,42±0,03	20,00±0,90	0,29*±0,02
NPK	21,00±2,20	0,46±0,02	20,20±1,05	0,35±0,01

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

4. Podsumowanie

Badane gleby były w II⁰ zanieczyszczone cynkiem i kadmem. Świadczy to o antropogenicznym pochodzeniu kadmu w badanych glebach.

Stwierdzono wysokie różnice pomiędzy całkowitą zawartością tych metali a formami oznaczonymi w 1 M HCl i 0,01 M CaCl₂. Wprowadzenie do gleb preparatu na bazie substancji odpadowych nie miało znaczącego wpływu na zmianę całkowitej zawartości Zn i Cd lecz pod wpływem wprowadzonych do gleb substratów istotnie zmieniła się zawartość form bioprzyswajalnych tych metali. Testowany preparat nawozowy wpłynął skutecznie na unieruchomienie Zn i Cd w glebach o czym świadczy zmniejszenie rozpuszczalności metali w 1 M HCl i szczególnie w 0,01 M CaCl₂, a w efekcie końcowym istotnie mniejszą zawartość Zn i Cd w biomase. Dla obu gleb wzbogacanych autorskim preparatem nawozowym wykonanym z osadów ściekowych, węgla brunatnego i popio-

łów z węgla brunatnego wzbogaconego o mineralny nawóz potasowy (O+W+P) stwierdzono mniejszą zawartość cynku w roślinach o ok. 15,0% w stosunku do zawartości w roślinach gleb kontrolnych. Zawartość kadmu w roślinach gleby 1 wzbogaconej O+W+P była o ok. 15,0%, a gleby 2 o ok. 17,0% niższa w stosunku do zawartości w roślinach uprawianych na glebach nienawożonych. Było to wynikiem przede wszystkim wzbogacenia gleb w materię organiczną, podwyższenia pH gleby co spowodowało ograniczenie mobilności i biodostępności metali ciężkich.

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

Literatura

1. **Bień J., Kowalczyk M., Kamizela T., Mrowiec M.:** *The influence of ultrasonic disintegration aided with chemicals on the efficiency of sewage sludge centrifugation.* Environment Protection Engineering, No. 1, Vol. 36, 35–43 (2010).
2. **Blake L., Goulding K.W.T.:** *Effects of atmospheric deposition, soil pH and acidification on heavy metal contents in soils and egestion of semi-natural ecosystems at Rothamsted Experimental Station.* UK. Plant and Soil 240: 235–251 (2002).
3. **Fijalkowski K., Rosikon K., Grobelak A., Kacprzak M.:** *Migration of various chemical compounds in soil solution during inducted phytoremediation.* Archives of Environmental Protection, 37 (4), 49–59 (2011).
4. **Gasco G., Martinez-Inigo M., Lobo M.:** *Soil organic matter transformation after a sewage sludge application.* EJEAFChE, 3, 716–723 (2004).
5. **Gębski M.:** *Czynniki glebowe oraz nawozowe wpływające na przyswajanie metali ciężkich przez rośliny.* Post. Nauk Roln. 5: 3–16 (1998).
6. **Kabata-Pendias A.:** *Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue.* Geoderma, 122, 143–149 (2004).
7. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Wyd. II. PWN, Warszawa, 1999.
8. **Kalembasa S., Tengler Sz.:** *Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska.* Wyd. Akademii Podlaskiej, Siedlce, 2004.
9. **Karczewska A., Kabala C.:** *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin.* Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław, 2008.
10. **Majewska M., Kurek E.:** *Mikroorganizmy – czynnikiem modyfikującym stężenie kadmu w roztworze glebowym.* Post. Nauk Roln. 1, 3–13 (2002).
11. **Mc Bride M.B.:** *Cadmium uptake by crops estimated from soil total Cd and pH.* Soil Scie. Vol. 167 (1): 62–67 (2002).

12. **Nowak W., Wojtasik A.:** Zawartość kadmu i niklu w marchwi uprawianej na dwóch typach gleb przy zastosowaniu różnych nawozów wieloskładnikowych. Zesz. Prob. Post. Nauk Roln. 448a: 269–272 (1997).
13. **Ociepa E.:** *The effect of fertilization on yielding and heavy metals uptake by maize and virgina fanpetals (Sida Hermaphrodita).* Archives of Environmental Protection, Vol.37, No.2, 123–129 (2011).
14. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 13 lipca 2010 r. (Dz.U.Nr.137, poz.813).
15. **Sady W., Smoleń S.:** *Wpływ czynników glebowo-nawozowych na akumulację metali ciężkich w roślinach.* X Ogólnopolskie Sympozjum Naukowe Efektywność stosowania nawozów w uprawach ogrodniczych, Wyd. Akademii Rolniczej w Poznaniu, Poznań, 269–277 (2004).
16. **Van Gestel C.A.M.:** *Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils.* Science of the Total Environment, 406, 385–394 (2008).
17. **Wang X., Chen T., Ge Y., Jia Y.:** *Studies on land application of sewage sludge and its limiting factors.* Journal of Hazardous Materials, 160, 554–558 (2008).
18. **Wolski P., Wolny L.:** *Effect of disintegration and fermentation on the susceptibility of sewage sludge to dewatering,* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set the Environment Protection), 13, 1697–1706 (2011).
19. **Zaniewicz-Bajkowska A.:** *Następczy wpływ nawożenia organicznego i wapnowania na pH gleby, zawartość kadmu i ołowiu w glebie i w salacie kruchej odmiany Samba uprawianej w trzecim roku po nawożeniu.* Ann. UMCS Sectio EEE Hort. 8, Supp.: 183–188 (2000).

The Immobilization of Zinc and Cadmium in the Soil as a Result of the Use of Waste Substrates

Abstract

The overall goal of the presented work was to evaluate the effects of a fertilizing mixture of sewage sludge, brown coal and brown coal (O+W+P) ash on mobility of Zn and Cd in soil environment and metal uptake by *Miscanthus Giganteus*. The pot experiment was done in semi-natural conditions from April 2007 to January 2008. The soil that was used in the experiment was taken from surroundings of *Huta Częstochowa* and village Dyrdy. Both soils were poorly contaminated with zinc and cadmium (II) but there was a difference in their profiles, pH, granulometric compositions, sorption properties etc. The soil used in experiments was taken from 30 points lying on the diagonal of the study

area with a depth of 0 to 20 cm. The pots used in the experiment had a capacity of 11 dm³, filled with soil of its natural moisture content after sieving through a sieve with a mesh diameter of 5 mm. For each soil there were used 6 combinations of fertilization and each of the combination was repeated in four pots. The effect of the prepared formulation was compared with the operation of the same residues (O), the mixture of sludge and mineral fertilizer (NPK+O), a mixture of lignite and mineral fertilizer (NPK+W) and the fertilization with mineral fertilizers (NPK). During periods of no precipitation or low precipitation values, the plants were watered to obtain soil moisture level of 60%.

Results of this study indicate that all types of fertilizer improved sorption properties of soils, but in varying degrees. The reason is the increase in total exchangeable cations and a significant increase in the sorption capacity of the soil and the degree of saturation of the sorption complex bases. Depending on the soil type, the application of the investigated fertilizing mixture resulted in the increase in pH by 0,3–0,4, sorption capacity by 3,0 cmol(+)kg⁻¹ and degree of sorption complex saturation with bases by 10–40%. The applied fertilizing mixture had a significant effect on limitation of bioavailable forms of Zn and Cd in soils and the content of metals in plant biomass. The introduction of O+W+P and W + NPK mixtures mostly affected to reduction of soluble forms of Zn and Cd in 1 M HCl and 0.01 M CaCl₂ in studied soils. To estimate the degree of immobilization of metals in media immobilization I_f ratios were calculated. I_f values confirmed that the fertilizations O+W +P and W+NPK contributed to the immobilization of Zn and Cd in both soils. In soil enriched with O+W +P there was an observed reduction of zinc content in plants by approximately 15.0% compared to plants grown on control soil. The reduction of the cadmium content in plants grown on enriched soil 1 O+W+P was approximately 15.0% and approximately 17.0% in soil 2 in relation to the content of the crops grown on unfertilized soils. This was primarily the result of the enrichment of soil by organic matter and soil pH increase which resulted in limiting the mobility and bioavailability of heavy metals.