

Słowa kluczowe: popiół, kadm, kostrzewa łąkowa (Festuca pratensis Huds), plon, metale ciężkie

Jacek ANTONKIEWICZ*, Czesława JASIEWICZ*

WYKORZYSTANIE POPIOŁÓW PALENISKOWYCH JAKO SORBENTÓW DO WIĄZANIA METALI CIĘŻKICH WYSTĘPUJĄCYCH W GLEBIE

W doświadczeniu wazonowym zastosowanie do gleby popiołu, w ilości 23,33 g wazon⁻¹, odpowiadającej 20 t ha⁻¹, oraz wzrastających dawek kadmu, w ilości 3–7,5 mg kg⁻¹ s.m. gleby, nie wpłynęło istotnie na obniżenie plonu kostrzewy łąkowej. Natomiast zaaplikowanie kolejnych dawek kadmu (10–15 mg kg⁻¹) spowodowało istotne obniżenie plonu testowanej rośliny. Pod wpływem zaaplikowania wzrastających dawek kadmu do gleby wymieszanej z popiołem zarejestrowano obniżenie zawartości Zn, Pb, a wzrost Cr, Cu, Cd, Ni. Wyceniając zawartość Cr, Pb, Cu i Ni w kostrzewie według liczb granicznych IUNG stwierdzono, że odpowiadała ono normom stawianym paszom dobrej jakości. Natomiast biorąc pod uwagę zawartość Zn i Cd, stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej zawartości tych pierwiastków.

1. WSTĘP

W przypadku wykorzystania popiołów paleniskowych w rolnictwie, rekultywacji terenów przemysłowych konieczne jest określenie zawartych w tych popiołach ilości metali ciężkich. Jednak często głównym mankamentem niektórych popiołów może być wysoka zawartość metali ciężkich [6]. Stąd wynika konieczność przestrzegania właściwych norm oraz dawek przy użyciu popiołów w zabiegach agromelioracyjnych gleb ornych, rekultywacji terenów zdegradowanych chemicznie [2]. Popioły paleniskowe, ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne, mogą pełnić funkcję zeolitów, dzięki którym mogą wiązać metale ciężkie znajdujące się w podłożu [5]. Ponadto popioły paleniskowe po zastosowaniu do gleby przyczyniają się do ich unieruchamiania, a tym samym ograniczają transport tych pierwiastków do części nadziemnych roślin wytypowanych do biologicznej rekultywacji [1].

Stąd celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu dodatku popiołu paleniskowego oraz zróżnicowanych ilości kadmu do gleby na wielkości plonu roślin i ocenę zawartości metali ciężkich w roślinach.

* Katedra Chemii Rolnej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, Al. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badania nad oddziaływaniem popiołów paleniskowych ze zróżnicowanymi dawkami kadmu na plon i pobieranie metali ciężkich przez kostrzewę łąkową (*Festuca pratensis* Huds.) przeprowadzono w warunkach doświadczenia wazonowego w latach 2006–2007. Do badań pobrano glebę z gminy Bukowno w województwie małopolskim, w której znajdują się Zakłady Górniczo-Hutnicze „Bolesław”, przerabiające rudę cynku i ołowiu. Gleba o składzie granulometrycznym piasku luźnego zawierała 95% piasku, 2% pyłu, 3% części splanianych (tab. 1). Odczyn gleby był alkaliczny. Gleba, na której założono doświadczenia charakteryzowała się naturalną zawartością Cr, Cu i Ni, podwyższoną zawartością Pb, słabym zanieczyszczeniem Zn i średnim zanieczyszczeniem Cd (tab. 1). W doświadczeniu użyto popiół paleniskowy pochodzący ze spalania węgla kamiennego, tj. mieszaninę popiołowo-żużłową z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych o numerze katalogowym 100180. Zawartość metali ciężkich w popiołach, w porównaniu do gleby, nie była na tyle duża, by można było podnosić alarm o potencjalnych zagrożeniach ze strony popiołów paleniskowych. Doświadczenie przeprowadzono w czterech powtórzeniach, w wazonach polietylenowych, o pojemności 3,5 kg, napełnionych glebą mineralną i popiołem paleniskowym. Do gleby wymieszanej z popiołem dodano wzrastające ilości kadmu od 3,0 do 15,0 mg kg⁻¹ s.m. Popiół dodano do gleby w ilości 23,33 g wazon⁻¹, co odpowiadało 20 t ha⁻¹.

Tab. 1. Charakterystyka fizykochemiczna gleby i popiołu zastosowanych w doświadczeniu

Parametr	Jednostka	Gleba	Skala IUNG*** [8]	Dopuszczalna [10]	Popiół
pH _(KCl)	pH	7,06	-	-	9,85
pH _(H₂O)	pH	7,33	-	-	10,06
Skład gr.		pl*	-	-	gpp**
Cr	mg · kg ⁻¹ s.m.	5,48	0	150	33,85
Zn		251,25	II	300	93,75
Pb		45,10	I	100	18,65
Cu		6,00	0	150	74,50
Cd		2,75	III	4	0,28
Ni		3,38	0	100	39,98

*pl – piasek luźny, **gpp – glina piaszczysta pylasta, 0*** – zawartość naturalna I – zawartość podwyższona, II – słabo zanieczyszczona, III – średnio zanieczyszczona.

W schemacie doświadczeń uwzględniono również obiekt kontrolny, obejmujący wyłącznie glebę mineralną i obiekt z samym popiołem paleniskowym (tab. 2). We wszystkich wazonach zastosowano stałe nawożenie NPK w ilości: 0,3 mg N, 0,08 mg P, 0,2 K mg kg⁻¹ s.m. gleby, w formie NH₄NO₃, KH₂PO₄, KCl. Nawozy mineralne zastosowano w pierwszym roku na dwa tygodnie przed wysianiem roślin w formie roztworów i dokładnie wymieszano z podłożem. W drugim roku wegetacji nawozy zastosowano na tydzień przed ruszeniem wegetacji. Okres wegetacji

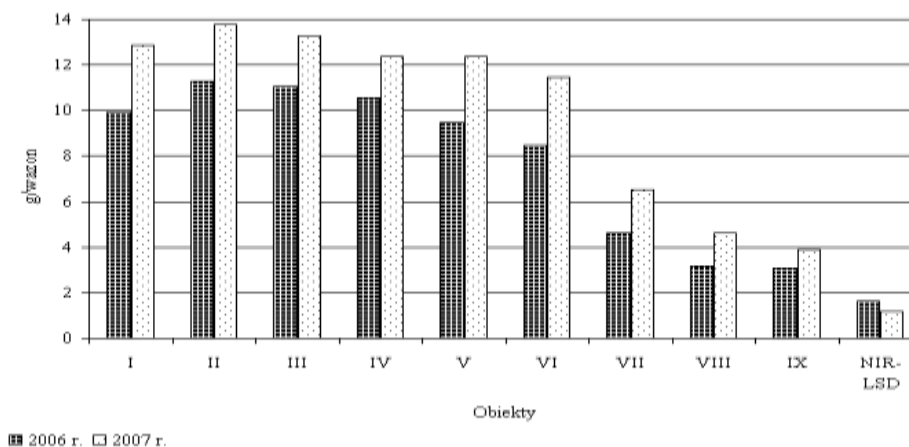
kostrzewy łąkowej wynosił 2006 i 2007 roku odpowiednio: 60 i 75 dni. W czasie wegetacji rośliny podlewano wodą redestylowaną, utrzymując wilgotność gleby na poziomie 60% maksymalnej pojemności wodnej. Części nadziemne kostrzewy zbierano corocznie z każdego wazonu, następnie po wysuszeniu w suszarce w temp. 75°C określono wielkość plonu suchej masy i wyrażono w g s.m.·wazon⁻¹. W materiale roślinnym po mineralizacji na sucho, z każdego powtórzenia, oznaczono: Cr, Zn, Pb, Cu, Cd, Ni metodą ICP-AES. Istotność różnic między porównywanymi średnimi plonów kostrzewy i zawartości pierwiastków określano metodą Duncana. Analizę wariancji i test Duncana wykonywano na poziomie istotności $\alpha = 0,01$.

3. WYNIKI

Plon kostrzewy łąkowej był zróżnicowany i wahał się zależności od roku badań i obiektu od 3,06 do 13,78 g s.m. wazon⁻¹ (ryc. 1). Zastosowanie popiołu do gleby w ilości 23,33 g·wazon⁻¹ (obiekt II) nie wpłynęło istotnie na podwyższenie plonu kostrzewy, aczkolwiek zarejestrowano niewielki wzrost w porównaniu do kontroli. Gleba nawożona popiołem oraz wzrastające dawki kadmu w ilości od 3,0 do 7,5 mg kg⁻¹ s.m. gleby (obiekty III-VI) nie wpłynęły istotnie na obniżenie plonu testowanej rośliny. Natomiast dawka kadmu w ilości 10,0 i 15,0 mg kg⁻¹ s.m. zaaplikowana do gleby wymieszanej z popiołem wpłynęła istotnie na obniżenie plonu kostrzewy w porównaniu do obiektu kontrolnego. Obniżenie plonu suchej masy kostrzewy przy najwyższej dawce kadmu (obiekt VIII) wynosiło ponad 64% w stosunku do kontroli. Plon kostrzewy uprawianej wyłącznie na popiele (obiekt IX), bez dodatku kadmu, był o ponad 69% niższy w porównaniu do kontroli. Z badań wynika, że zastosowany wyłącznie popiół paleniskowy wpłynął porównywalnie na obniżenie plonu kostrzewy w porównaniu do obiektu, w którym zastosowano do gleby popiół z 15 mg Cd kg⁻¹ s.m. gleby. Analiza plonu z lat 2006–2007 wykazała, że w drugim roku prowadzenia doświadczenia uzyskano średnio o 30% wyższe plony w porównaniu do pierwszego roku badań. Badania Rogalskiego i in. [11] potwierdzają, że trawy nie zawsze szybko rozwijają się i doskonale zadarniają powierzchnie terenów nawożonych popiołami paleniskowymi.

Średnia ważona (z lat 2006–2007) zawartości metali ciężkich w kostrzewie łąkowej była zróżnicowana i zależała od dawki kadmu i popiołu paleniskowego (tab. 2). Zastosowanie popiołu do gleby (obiekt II) wpłynęło na wzrost zawartości Cr, Cu i Cd w kostrzewie. Ponadto wymieszanie popiołu paleniskowego z glebą i zastosowanie kadmu w ilości od 3,0 do 15 mg kg⁻¹ s.m. gleby spowodowało istotny wzrost zawartości wyżej wymienionych metali w kostrzewie łąkowej w stosunku do obiektu kontrolnego. Zastosowany wyłącznie popiół paleniskowy (obiekt IX) również istotnie oddziaływał na wzrost zawartości Cr, Cu i Cd w testowanej roślinie. Wzrost zawartości Cr i Cu w kostrzewie, uzyskanej na glebie wymieszanej z popiołem i dodatkiem wzrastających dawek kadmu, tłumaczy się ponad 6-cio krotną wyższą

zawartością chromu i 11-krotnie wyższą zawartością miedzi w popiele w porównaniu do gleby (tab. 1). Natomiast wzrost zawartości kadmu w testowanej roślinie był uzależniony od dawki tego metalu. W przypadku Zn, Pb i Ni stwierdzono, że dodatek do gleby popiołu w ilości 23,33 g wazon⁻¹ (obiekt II) wpłynął na obniżenie zawartości tych pierwiastków w kostrzewie łąkowej. Największe obniżenie zarejestrowano w przypadku cynku i ołowiu (ponad 40% w stosunku do kontroli), natomiast dla niklu obniżenie to wynosiło ponad 23% w porównaniu do kontroli. Zastosowanie wzrastających dawek kadmu do gleby wymieszanej popiołem (obiekty III-VIII) również spowodowały istotny spadek zawartości tych pierwiastków w stosunku do obiektu kontrolnego. Kostrzewa łąkowa uprawiana wyłącznie na popiele (obiekt IX) charakteryzowała się najniższą zawartością Zn, Pb i Ni w porównaniu do kontroli.



Rys. 1. Plon kostrzewy łąkowej

Legenda: P – popiół, I – Kontrola, II- 23,33 g P + 0 mg Cd, IV- 23,33 g P + 4 mg Cd, V- 23,33 g P + 5 mg Cd, VII- 23,33 g P + 10 mg Cd, VIII- 23,33 g P + 15 mg Cd

Wzrost zawartości Cr, Cu i Cd w częściach nadziemnych kostrzewy, przy najwyższej dawce kadmu (15 mg kg⁻¹), wynosił odpowiednio: 264%, 130%, 985% w porównaniu do kontroli. Badania Curyły i Jasiewicz [3] wykazały, że zastosowane nawożenie organiczno-mineralne w postaci rekultera zawierającego w swoim składzie między innymi popiół paleniskowy, obniżało pobieranie metali ciężkich przez rośliny. Można, więc sądzić, że ograniczenie pobierania badanych pierwiastków było efektem zmniejszenia przyswajalności przez obniżenie rozpuszczalności w wyniku odkwaszającego działania popiołu paleniskowego [4]. Badaniach własne potwierdziły, że ograniczenie pobierania pierwiastków śladowych przez rośliny było efektem obniżenia rozpuszczalności metali w wyniku zastosowania popiołu o wysokim odczynie, pH_(H₂O) = 10,06 (tab. 1). Ponadnormatywne zawartości metali ciężkich w roślinach mogą stanowić zagrożenie dla człowieka i zwierząt. Proponowane progowe zawartości metali śladowych zróżnicowane są zależnie od przeznaczenia

roślin na cele konsumpcyjne, paszowe, przemysłowe. Krytyczna zawartość metali śladowych w paszach wynosi: $\leq 0,5$ mg Cd; $\leq 100,0$ mg Zn; $\leq 10,0$ mg Pb; $\leq 25,0-50,0$ mg Cu; $\leq 50,0$ mg Ni kg^{-1} s.m. [7,8].

Tab. 2. Zawartości metali ciężkich w kostrzewie łąkowej

Obiekt		Dawka Cd	Cr	Zn	Pb	Cu	Cd	Ni
[$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.]								
I	Kontrola	0	0,38	1127,69	6,56	5,58	3,56	2,02
II	Gleba + 23,33 g popiołu	0	0,85	643,82	3,68	10,44	6,50	1,55
III		3,00	1,02	624,90	3,97	12,08	7,71	1,51
IV		4,00	1,04	628,60	4,16	11,76	8,89	1,39
V		5,00	1,12	600,41	3,95	11,73	9,98	1,32
VI		7,50	1,12	634,33	3,72	12,25	27,29	1,51
VII		10,0	1,19	634,39	4,08	12,04	33,32	1,54
VIII		15,0	1,37	661,53	3,97	12,87	38,70	1,59
IX		Popiół	0,28	0,77	42,23	1,30	8,74	0,15
NRI _($\alpha=0,01$)			0,17	99,75	0,78	2,01	1,89	0,27
V%			29,29	43,84	33,62	21,40	93,14	27,86

Oceniając kostrzewę łąkową uprawianą na popiołach z dodatkiem Cd stwierdzono, że spełnia ona wymogi pod względem zawartości Pb, Cu i Ni stawiane paszom dobrej jakości. Także w przypadku Cr w analizowanym materiale roślinnym nie stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej zawartości tego metalu, ponieważ dopuszczalna zawartość Cr w materiale roślinnym przeznaczonym na pasze wynosi 20 mg kg^{-1} s.m. [9]. Natomiast zawartość Cd i Zn w kostrzewie uprawianej w badanych obiektach wyklucza ją do wykorzystania na cele paszowe.

4. WNIOSKI

1. Zastosowanie popiołu do gleby w ilości $23,33 \text{ g wazon}^{-1}$, odpowiadającej 20 t ha^{-1} nie wpłynął istotnie na podwyższenie plonu kostrzewy. W przypadku zastosowania wyłącznie popiołu odnotowano istotny spadek plonu kostrzewy łąkowej.
2. Zastosowanie do gleby popiołu oraz wzrastających dawek kadmu w ilości $3-7,5 \text{ mg kg}^{-1}$ s.m. gleby nie wpłynęło istotnie na obniżenie plonu testowanej rośliny. Natomiast zaaplikowanie kolejnych dawek kadmu ($10-15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) spowodowało istotne obniżenie plonu kostrzewy.
3. Pod wpływem zaaplikowania wzrastających dawek kadmu do gleby wymieszanej z popiołem zarejestrowano obniżenie zawartości Zn, Pb i Ni, a wzrost Cr, Cu i Cd.
4. Oceniając zawartość Cr, Pb, Cu i Ni w kostrzewie według liczb granicznych IUNG stwierdzono, że odpowiadała ona normom stawianym paszom dobrej jakości. Natomiast biorąc pod uwagę zawartość Zn i Cd, stwierdzono przekroczenia dopuszczalnej zawartości tych pierwiastków.

LITERATURA

1. Antonkiewicz J. 2007. *The effect of furnace ash on yielding and heavy metal concentrations in selected grass species*. Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 2A, 276-281.
2. Bogacz A., Zabawski J., Licznar M. 1997. *Oddziaływanie melioracyjnych dawek popiołu z węgla kamiennego na szatę roślinną siedlisk boru świeżego*. Sylwan CXLI, Nr 1, 85-92.
3. Curyło T., Jasiewicz Cz. 1998. *Wpływ różnych nawozów organiczno-mineralnych na pobieranie metali ciężkich przez warzywa*. Roczn. AR Poznań, 304, Ogrod. 27, 39-49.
4. Dechnik I., Wiater J. 2002. *Kształtowanie wartości wskaźników zakwaszenia gleb nawożonych uciążliwymi odpadami organicznymi*. Zesz. Probl. PNR., 482, 121-127.
5. Derkowski A. 2001. *Różnorodne metody syntezy zeolitów z popiołów lotnych jako próba utylizacji odpadów paleniskowych*. Przegląd Geologiczny, 49, 4, 337.
6. Ferdyn M., Strzyszczyński Z. 2002. *Zawartość metali ciężkich w wierzchniej warstwie gruntu i roślinności składowiska żużla hutniczego ZGH "Orzeł Biały" w Piekarach Śląskich*. Arch. Ochr. Środ., 28, 3, 121-131.
7. Gorlach E. 1991. *Zawartość pierwiastków śladowych w roślinach pastewnych jako miernik ich wartości*. Zesz. Nauk. AR w Krakowie, 262, Sesja Nauk. z. 34, 13-22.
8. Kabata-Pendias A., Motowicka-Terelak T., Piotrowska M., Terelak H., Witek T. 1993. *Ocena stopnia zanieczyszczenia gleb i roślin metalami ciężkimi i siarką. Ramowe wytyczne dla rolnictwa*. Puławy, P. (53), IUNG, ss. 20.
9. Preś J., Kinal S. 1996. *Aktualne spojrzenie na sprawę zaopatrzenia zwierząt w mikroelementy*. Zesz. Probl., Post. Nauk Roln., 434, 1043-1061.
10. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz. U. RP, Nr 165, Poz. 1359 z dnia 4 października 2002 r.
11. Rogalski M., Kardyńska S., Wiczorek A., Poleszczuk G., Śmietana P. 2001. *Przydatność niektórych traw do rekultywacji składowisk popiołów z elektrowni*. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 477, 255-259.

USE INCINERATION ASH AS SORBENTS FOR BINDING HEAVY METALS IN SOILS

An effect of ashes on crops and element uptake by meadow fescue was examined with pot experiments. The experiments were carried out by using soil composed of loose sand and ash-slag mixture originated from hard coal combustion. The experiments were conducted in four replications in polyethylene pots filled with mineral soil and furnace ash. In the experiment the ash was applied at $23.33 \text{ g} \cdot \text{pot}^{-1}$ corresponding to $20 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ and increasing cadmium doses. The experiment scheme included also a control containing a mineral soil and ash only. The meadow fescue vegetation period was fixed at 60 and 75 days. The element content in plant material after dry mineralization was determined by using the ICP-AES method. It was found that the furnace ash applied only led to considerably reduced crop of meadow fescue. Due to increasing cadmium doses mixed with ash an decreasing content of Zn, Pb, Ni, and increasing Cr, Cu, Cd content was observed. When estimating the content of chromium, lead, copper and nickel in fescue with reference to the IUNG values, it was found that it meets the good quality feed standards. As regards zinc and cadmium contents it was found that the allowable abundance of those elements was exceeded.