

*Słowa kluczowe: komposty, gleby, Cu, BCR, kukurydza*

Barbara PATORCZYK-PYTLIK\*, Krzysztof GEDIGA\*

## **Część II. WYKORZYSTANIE METODY BCR DO OCENY PRZEMIAN FORM $Cu$ W GLEBACH NAWOŻONYCH KOMPOSTAMI Z OSADU ŚCIEKOWEGO**

Celem przeprowadzonego dwuletniego doświadczenia wazonowego było określenie zależności pomiędzy formą chemiczną, oznaczoną metodą BCR, miedzi wprowadzonej do gleby wraz z kompostami i wermikompostami z osadu ściekowego oraz mieszaniny osadu i węgla brunatnego. Próbkę gleb do badań pobrano przed wysiewem roślin, po pierwszym i drugim roku uprawy kukurydzy. Największy udział form mobilnych miedzi (F1+F2) stwierdzono w glebach nawiezionych kompostowanym osadem ściekowym, a najmniejszy po zastosowaniu wermikompostu z tego materiału. W ciągu dwóch lat prowadzenia badań we wszystkich glebach nawiezionych kompostami nastąpił wzrost udziału frakcji miedzi wymiennej (F1) oraz związanej z materią organiczną (F3), spadek natomiast ilości tego metalu związanego z tlenkami manganu i żelaza (F2).

### **1. WSTĘP**

Wykorzystanie kompostów do nawożenia nabiera coraz większego znaczenia, co głównie wynika z ujemnego bilansu materii organicznej w polskich glebach oraz dodatniego wpływu tych materiałów organicznych na ich właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne [3,6,9]. Stosując nawożenie osadami ściekowymi do gleby wprowadza się nie tylko składniki biogenne, ale również uciążliwe dla środowiska [2,5,6,7,9,14], które mogą zanieczyszczać na długi czas glebę, pogarszać jakość plonów uprawianych roślin, jak również być wymywane do wód gruntowych [14]. O biodostępności, toksyczności i mobilności tych pierwiastków decyduje forma ich występowania w glebie [8]. Stąd w badaniach coraz więcej uwagi poświęca się analizie frakcyjnej pozwalającej na ocenę przemian metali wprowadzonych do gleby wraz z osadem ściekowym. Wykorzystywanie różnych metod frakcjonowania [1,8] uniemożliwiający porównywanie uzyskanych wyników, stało się podstawą do opracowania i wprowadzenia zaleceń do wprowadzenia metody BCR w tego typu badaniach [1,13].

---

\* Katedra Żywności Roślin, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu, ul Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław, pytluk@ozi.ar.wroc.pl

Celem badań była ocena tempa uwalniania się miedzi z 4 kompostów w warunkach glebowych oraz wpływ stwierdzonych zależności na plon oraz zawartość Cu w kukurydzy.

## 2. MATERIAŁ I METODY

Materiał do badań stanowiły komposty uzyskane po 12 miesiącach kompostowania samego osadu, osadu z dodatkiem węgla brunatnego, wermikompostowania samego osadu oraz osadu z węglem brunatnym. Skład chemiczny uzyskanych kompostów przedstawiono w części 1 pracy [12]. Dwuletnie doświadczenie vegetacyjne założono w wazonach typu Wagnera o pojemności 5 kg gleby. Podłożem była gleba płowa wytworzona z pisaku gliniastego mocnego wykazująca wysoką zasobność w przyswajalne formy fosforu, potasu i magnezu (tab. 1). Komposty stosowano w dawce 0,25 kg s.m. na wazon.

Po wymieszaniu kompostów z całą masą gleby w wazonie i wyrównaniu wilgotności do poziomu 60% maksymalnej pojemności wodnej, gleby poddano 14 dniowej inkubacji. Rośliną testową była, dwukrotnie wysiewana w każdym roku, kukurydza odmiany Blask. Rośliny zbierano w fazie 7–9 liści. Obiektem kontrolnym była kombinacja z nawożeniem mineralnym. Gleby do badań pobrano po 14 dniach od wprowadzenia kompostów oraz po pierwszym i drugim roku uprawy kukurydzy.

W materiale roślinnym oznaczono zawartość Cu po mineralizacji na sucho i rozpuszczeniu popiołu w mol  $\text{HNO}_3\text{dm}^{-3}$ . Natomiast w glebach oznaczono pH w mol  $\text{KCl dm}^{-3}$ , pojemność sorpcyjną metodą Kappena, zawartość C-organicznej metodą Tiurina, całkowitą zawartość miedzi po mineralizacji z wodą królewską, formę rozpuszczalną Cu w mol  $\text{HCl dm}^{-3}$ . Przeprowadzono także sekwencyjną analizę frakcyjną tego metalu metodą BCR [13].

## 3. WYNIKI BADAŃ

Nawiezienie gleb badanymi kompostami przyczyniło się do zmian właściwości fizyko-chemicznych, z tym, że ich wielkość i kierunek uwarunkowane były rodzajem zastosowanego materiału (tab. 1). W największym stopniu pojemność sorpcyjna oraz zawartość węgla organicznego wzrosła pod wpływem zastosowania kompostowanej mieszanki osadu i węgla brunatnego (III), a w najmniejszym po nawiezieniu gleb osadem ściekowym (I). Wzrost pojemności sorpcyjnej oraz stopnia zakwaszenia pod wpływem zastosowanego osadu ściekowego stwierdzili również inni autorzy [7,9]. Zgodnie z wynikami Iżewskiej i in. [5] w czasie następował spadek całkowitej zawartości Cu oraz z wyjątkiem obiektu kontrolnego, wzrost rozpuszczalności tego metalu w mol  $\text{HCl dm}^{-3}$ . Natomiast w badaniach Czechały [3] brak było wpływu nawiezienia gleb osadem na ilość Cu przechodzącą do tego roztworu. Zwiększanie się w czasie udziału formy bioprzyswajalnej – ekstrahowanej DTPA – stwierdziła również Jakubus [6].

Tab. 1. Niektóre właściwości gleby wyjściowej oraz gleb nawiezionych kompostami

składnik	Gleba	Gleba nawieziona kompostami			
	wyjściowa	I	II	III	IV
pH KCl	6,9	6,6	6,5	6,3	6,4
T mmol(+)kg <sup>-1</sup>	37,8	45,0	52,1	73,0	56,5
C-org. g kg <sup>-1</sup>	9,3	11,0	9,8	12,6	11,3
Formy rozpuszczalne mg kg <sup>-1</sup>					
P	196	295	242	297	301
K	98	162	168	131	122
Mg	48	200	83	96	67
Zawartość Cu mg kg <sup>-1</sup> w glebach pobranych po inkubacji					
Całkowita	9,5	20,3	18,8	15,0	15,5
mol HCl dm <sup>-3</sup>	4,8	8,4	5,8	5,2	5,5
Zawartość Cu mg kg <sup>-1</sup> w glebach pobranych po pierwszym roku					
Całkowita	11,0	18,6	17,9	14,8	14,7
mol HCl dm <sup>-3</sup>	4,6	8,5	6,3	5,8	5,7
Zawartość Cu mg kg <sup>-1</sup> w glebach pobranych po drugim roku					
Całkowita	10,0	17,8	17,0	13,8	15,0
mol HCl dm <sup>-3</sup>	4,1	8,5	7,4	6,2	6,6

Kompost I- osad ściekowy; Kompost II - osad wermikompostowany; Kompost III- osad + węgiel brunatny; Kompost IV- osad + węgiel wermikompostowany

Tab. 2. Procentowy udział frakcji miedzi w glebach nawożonych kompostami z osadu ściekowego pobranych przed wysiewem roślin (1) oraz po pierwszym (2) i drugim (3) roku uprawy kukurydzy

Nawożenie	F1			F2			F3			F4		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Mineralne	15,5	12,3	12,4	20,7	21,0	27,8	31,6	33,2	29,9	32,2	33,4	29,9
I	8,7	11,1	11,8	42,0	27,8	24,3	25,0	31,3	29,7	24,3	29,8	34,1
II	6,9	12,8	13,6	20,8	20,6	28,5	22,0	24,8	35,6	50,3	41,8	22,4
III	8,1	13,1	11,3	30,4	17,2	17,4	35,8	36,1	35,9	25,7	33,6	35,4
IV	10,4	16,5	9,8	30,7	34,7	30,6	26,1	26,0	46,4	32,9	21,8	13,2

Kompost I- osad ściekowy; Kompost II - osad wermikompostowany; Kompost III- osad + węgiel brunatny; Kompost IV- osad + węgiel wermikompostowany

Analiza specjacyjna wykazała, że w glebie obiektu kontrolnego (termin 1) najmniejszy udział miała forma wymienna, rozpuszczalna w środowisku kwaśnym (F1), a największy frakcja utleniająca, związana z materią organiczną (F3) oraz rezydualna (F4). Po dwóch latach (termin 3) udział sumy tych form w ogólnej puli Cu zmniejszył się zaledwie o 4% w stosunku do wartości wyjściowej.

W porównaniu do tej gleby zastosowane nawożenie kompostami przyczyniło się nie tylko do wzrostu całkowitej zawartości miedzi (tab. 1), zróżnicowaniu uległa również forma występowania tego metalu (tab. 2). Oceniając udział frakcji F1 w glebach pobranych w pierwszym terminie można stwierdzić, że miała ona największy udział po zastosowaniu kompostu IV, a najmniejszy w glebach z dodatkiem osadu wermikompostowanego (II). Procesy zachodzące w glebie w ciągu dwóch lat oraz uprawa roślin przyczyniły się do wzrostu rozpuszczalności Cu. Najintensywniej proces uruchamiania tego metalu zachodził w glebach nawiezionych kompostem II,

a najslabiej po zastosowaniu osadu ściekowego (I). We wszystkich glebach w największym stopniu zmiany udziału F1 i F2 w ogólnej puli Cu zachodziły w ciągu pierwszego, a F4 w drugim roku prowadzenia badań.

W glebie nawiezionej osadem ściekowym (I) pobranej przed wysiewem roślin (1 termin) największy udział miała frakcja F2. Wcześniejsze poddanie tego materiału wermikompostowaniu (II) spowodowało blisko 50% spadek ilości miedzi związanej z tlenkami Fe i Mn. Proces ten powodował równocześnie wzrost w czasie ilości Cu związanej z materią organiczną (F3) oraz spadek udziału frakcji rezydualnej. Podczas gdy w glebach nawiezionych osadem w czasie następował wzrost ilości F3 i F4.

Intensywność przemian form miedzi wprowadzonej do gleby wraz z osadem kompostowanym z dodatkiem węgla brunatnego (III) wskazuje na tworzenie się w glebie trwałych połączeń tego metalu z materią organiczną zwłaszcza węgla brunatnego [10]. W ciągu 2 lat trwania badań udział Cu związanej we frakcji F3 pozostawał bowiem na zbliżonym poziomie.

Oceniając wpływ nawiezienia gleb badanymi kompostami na udział frakcji F4 można stwierdzić, że w przypadku osadu (I) oraz osadu z dodatkiem węgla brunatnego (III) w czasie następował wzrost ilości miedzi silnie związanej. Poddanie tych materiałów procesowi wermikompostowania prowadzi do znacznego ograniczenia udziału F4 w ogólnej puli tego metalu w nawożonych glebach. Wskazuje to na wpływ procesu wermikompostowania na uruchamianie Cu w glebie z frakcji rezydualnej i wiązanie jej w połączenia z materią organiczną oraz tlenkami Fe i Mn.

Metody sekwencyjnej ekstrakcji, w tym także metoda BCR, nie pozwalają na oznaczenie zawartości w glebie, czy też osadzie ściekowym, konkretnej formy chemicznej danego pierwiastka. Oznaczane frakcje są zdefiniowane umownie i tylko w przybliżeniu charakteryzują formę ich występowania. [8]. Testem dającym pełną odpowiedź jaka jest biodostępność danego składnika po wprowadzeniu go wraz z nawozem do gleby daje dopiero test roślinny.

Przeprowadzone badania wykazały, że zmiany właściwości gleb spowodowane wprowadzeniem badanych kompostów różnicowały plonowanie kukurydzy oraz zawartość Cu w suchej masie (tab. 3). W porównaniu do obiektu kontrolnego zastosowanie kompostowanego osadu ściekowego (I) spowodowało spadek ilości zebranej masy oraz wzrost zawartości miedzi w roślinach. Pozostałe komposty istotnie zwiększyły plony, nie miały natomiast wyraźnego wpływu na zawartość Cu w kukurydzy. Plonotwórcze działanie wermikompostu z osadu było zbliżone do określonego dla kompostu osad + węgiel brunatny (III). Najwyższy plon zarówno poszczególnych sprzętów, jak i sumaryczny zebrano z gleb nawożonych kompostem IV. Korzystniejszy wpływ wermikompostów na wielkość uzyskiwanych plonów niż kompostów z osadu ściekowego stwierdzili również inni autorzy [4,11]. Wyraźnie niższa zawartość Cu w częściach nadziemnych kukurydzy uprawianej w drugim roku, zwłaszcza na glebach nawożonych kompostami II, III i IV była związana z przemianami jakim ulegały te materiały w glebie, a także jako wynik wystąpienia efektu rozcieńczenia.

Tab. 3. Plon, zawartość oraz pobranie Cu w kolejnych latach uprawy kukurydzy (wartości średnie dla lat)

Nawożenie	Plon g s.m. z wazonu			Zawartość Cu mg kg <sup>-1</sup> s.m		Pobranie mg Cu z wazonu		
	1	2	suma	1	2	1	2	suma
Mineralne	139,3	107,2	246,6	5,8	5,8	0,800	1,129	1,929
I	88,4	17,8	106,2	10,4	8,7	0,961	0,912	1,873
II	159,6	179,4	339,0	7,0	4,6	1,127	1,112	2,339
III	161,1	187,1	343,7	5,9	4,9	0,967	1,341	2,308
IV	173,7	181,1	354,8	6,7	4,6	1,163	1,273	2,436

W celu określenia zależności pomiędzy zawartością badanych form miedzi w glebie a ilością tego metalu w roślinach obliczono współczynniki korelacji prostej (tab.4). W pierwszym roku badań zawartość Cu w roślinach odnoszono do ilości tego metalu oznaczonej w glebach pobranych przed wysiewem roślin (1 termin), a w drugim do pobranych po pierwszym roku (2 termin) prowadzenia doświadczenia.

Tab. 4. Współczynniki korelacji prostej pomiędzy zawartością Cu w kukurydzy a zawartością tego metalu w glebach

Rok uprawy	I		II	
sprzęt	I	II	I	II
Zawartość Cu w glebie				
całkowita	0,79	0,68	n.i.	n.i.
F1	0,53	0,64	n.i.	n.i.
F2	0,91	0,79	0,70	0,66
F3	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
F4	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że zawartość Cu w kukurydzy, pierwszym roku doświadczenia była istotnie zależna od całkowitej zawartości tego metalu w glebach. Wpływ formy występowania uwarunkowany był czasem uprawy. W pierwszym roku prowadzenia badań zawartość Cu w obydwu sprzętach kukurydzy istotnie zależała od zawartości w glebie frakcji wymiennej, rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (F1) oraz związanej z tlenkami Fe i Mn (F2). Natomiast w drugim roku zależność ta była istotna tylko w odniesieniu do ilości miedzi związanej z tlenkami Fe i Mn.

#### 4. WNIOSKI

1. Nawiezenie gleb badanymi kompostami korzystnie wpłynęło na ich pojemność sorpcyjną, zawartość C-organicznego, zasobność w przyswajalne formy P, K i Mg, a także zróżnicowało udział frakcji Cu w ogólnej puli tego metalu.
2. We wszystkich glebach nawiezionych kompostami największe zmiany w zawartości frakcji F1 i F2 zachodziły w ciągu pierwszego roku, a F4 w drugim roku prowadzenia badań.

3. Występowanie istotnej korelacji pomiędzy zawartością frakcji miedzi w glebie i w kukurydzy wskazuje na przydatność metody BCR do oceny oddziaływania na środowisko kompostów z osadu ściekowego.
4. Uwzględniając wpływ na właściwości gleby, kierunek i tempo przemian wprowadzonej miedzi, plonowanie roślin oraz zawartość w nich tego metalu można stwierdzić, że najlepszą metodą było kompostowanie osadu z węglem brunatnym.

#### LITERATURA

- [1] Bacon J., Davidson Ch. M. 2008. *Is there a future for sequential chemical extraction?*. Analyst. 133: 25-46.
- [2] Czekala J., Jakubus M. 1999. *Metale ciężkie oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne integralnymi składnikami osadów ściekowych*. Fol. Univ. Agric. Stetin., Agricultura 200(77): 39-44.
- [3] Czekala J. 2004. *Wpływ osadu ściekowego na wybrane właściwości chemiczne gleby*. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 499: 39-46.
- [4] Gambuś F., Wieczorek J. 1999. *Skład chemiczny i wartość nawozowa kompostów i wermikompostów z osadów ściekowych nadmiernie zanieczyszczonych metalami ciężkimi*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 467: 5513-520.
- [5] Izewska A., Krzywy E., Wołoszyk Cz., Balcer K. 2006. *Zawartość metali ciężkich w glebie lekkiej w trzecim roku po zastosowaniu osadu ściekowego i kompostów wyprodukowanych z osadu ściekowego*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 512: 173-181.
- [6] Jakubus M. 2005. *Sewage sludge characteristics with regard to their agricultural and reclamation usefulness*. Fol. Univ. Agric. Stetin., Agricultura 244(99): 73-82.
- [7] Jakubus M. 2006. *Wpływ wieloletniego stosowania osadu ściekowego na zmiany wybranych właściwości chemicznych gleb*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 512:209-219.
- [8] Karczewska A. 2002. *Metale ciężkie w glebach zanieczyszczonych emisjami hut miedzi – formy i rozpuszczalność*. Zesz. Nauk. AR Wrocław, nr 432, rozprawy CLXXIV.
- [10] Krzywy E., Izewska A., Jeżowski S. 2003. *Wpływ komunalnego osadu ściekowego na zmiany niektórych wskaźników żyzności gleby*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 494: 215-223.
- [9] Maciejewska A. 1998. *Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb*. [w:] Politechnika Warszawska.
- [10] Mazur K., Filipek-Mazur B., Gondek K. 2000. *Badania nad wartością nawozową wermikompostów. Cz. I Skład chemiczny wermikompostów i ich wpływ na plon roślin*. Fol. Univ. Agric. Stetin., Agricultura 211(84): 289-296
- [11] Patorczyk-Pytlik B., Gediga K. *Cz. I. Wykorzystanie metody BCR do oceny przemian form miedzi w osadzie ściekowym kompostowanym różnymi metodami*.
- [12] Rauert G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Querauwiller P. 1999. *Improvement of the BCR three step sequential extraction of new sediment and soil reference materials*. J. Environ. Monit. 1:51-67
- [13] Smith S.R. 1996. *Agricultural recycling of sewage sludge and the environment*. CAB International

#### PART II. THE USE OF BCR METOD FOR EVALUATION OF COPPER FORM CHANGES IN SOILS FERTILIZED WITH COMPOSTS FROM SEWAGE SLUDGE

The aim of biannual pot experiment was to determine dependencies between chemical form of copper, analyzed by BCR method, introduced to the soil with composts and vermicomposts made from sewage sludge and mixture of sewage and brown coal. Soil samples were taken before plant sowing, and after first and second year maize growth season. The highest share mobile form of copper (F1+F2) was stated in the soils fertilized with composted sewage sludge, but the least when vermicomposte sludge were applied. During two years of experiment in all fertilized with composts soils the increase of fraction (F1) and organically bound (F3) observed were, but decrease of the copper fraction bound with manganese and iron oxides.