

Elżbieta Malinowska*, Dorota Kalembasa*

WPLYW WAPNOWANIA I DAWEK OSADU ŚCIEKOWEGO NA SPECJACJĘ OŁOWIU W GLEBIE, W DOŚWIADCZENIU WAZONOWYM

THE INFLUENCE OF LIMING AND SEWAGE SLUDGE RATES ON THE FRACTIONS LEAD IN SOIL, IN POT EXPERIMENT

Słowa kluczowe: frakcje ołowiu, gleba, wapnowanie, osad ściekowy, metoda Zeiena i Brümmera.

Key words: fractions of lead, soil, liming, sewage sludge, Zeien and Brümmer's method.

The four-year pot experiment assessed the impact of liming and sewage sludge doses (10, 20 and 30% by weight of the soil in the vase) on the fraction of lead in soil. The soil was tested after each set of test plants, in the first year after harvest ryegrass harvested in 4 shoots (swath), the 30-day intervals, in the second and third year after harvest of maize, after 75 days and sunflower fodder, after 70 days of vegetation; again in the fourth year after harvest ryegrass, as in the first year. Sequential analysis performed by the method of Zeien and Brümmer, showed a small proportion of mobile fraction of this element in the test soil. There was no lead in easily-soluble fraction F1. Most of this metal was associated with residual fraction (F7) in the first year of research, in the second year with the residual fraction (F7) and bound to amorphous iron oxides (F5) in the third year of organic fraction (F4) and bound to amorphous iron oxides (F5), in the fourth year of the organic fraction (F4) and residual (F7). Liming the soil caused, mostly, to increase the share of lead content in the residual fraction, compared with soil without liming.

1. WPROWADZENIE

Za najbardziej perspektywistyczne spośród sposobów utylizacji osadów ściekowych uważa się ich zagospodarowanie rolnicze i rekultywacyjne. Jest ono najbardziej uzasadnione ekonomicznie ze względu na możliwość wykorzystania, znajdujących się w osadach

* *Dr inż. Elżbieta Malinowska, prof. dr hab. Dorota Kalembasa – Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce; tel.: 25 643 13 52; e-mail: kalembasa@uph.edu.pl*

ściekowych, znaczących ilości substancji organicznych oraz składników biogennych wzbogacających glebę. Rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych ma pewne ograniczenia ze względu na nadmierną zawartość substancji toksycznych, tj. metali ciężkich i skażeń sanitarnych [Aydinalp, Marinova 2003]. Wprowadzone do gleby (wraz z osadem ściekowym) metale ciężkie mogą doprowadzić do skażenia środowiska glebowego i wodnego. W glebach, zwłaszcza kwaśnych, metale ciężkie ulegają procesom, w wyniku których mogą występować zmiany ich stężenia oraz form chemicznych. Ogólna zawartość metali nie zawsze jest odpowiednim wskaźnikiem ich bioprzyswajalności [Amir i in. 2004, Stępień i in. 2004]. Przy niskim pH roztworu glebowego zwiększa się udział metali w formach (frakcjach) biodostępnych. Wapnowanie zmienia chemiczne i fizyczne właściwości gleb, utrzymuje korzystną strukturę, optymalny układ powietrzno-wodny oraz zmniejsza dostępność metali.

Celem pracy była ocena wpływu wapnowania i zróżnicowanych dawek osadu ściekowego na specjację ołowiu w glebie, po uprawie roślin testowych (życicy wielokwiatowej, kukurydzy i słonecznika) w czteroletnim doświadczeniu wazonowym.

2. MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Doświadczenie wazonowe prowadzono przez cztery sezony wegetacyjne w latach 2001–2004, w obiekcie szklarniowym. Eksperyment założono w trzech powtórzeniach, w układzie całkowicie losowym. Wazony napełniono 10 kg gleby pobranej z poziomu próchnicznego, o składzie granulometrycznym piasku gliniastego lekkiego pylastego (według PTG), o wartości $\text{pH}_{\text{KCl}} = 4,19$. Ogólna zawartość ołowiu w glebie, przed założeniem doświadczenia, była niższa od ilości podanych w rozporządzeniu Ministra Środowiska [2002] dla gleb lekkich przy stosowaniu komunalnych osadów ściekowych i wynosiła $7,46 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Glebę przed napełnieniem wazonów przesiano przez sito o średnicy oczek 2 cm, podzielono na dwie części, z których jedną zwapnowano CaCO_3 według $\text{Hh}=1$ i pozostawiono na okres miesiąca, doprowadzając do wilgotności 50-60% maksymalnej pojemności wodnej. Tak przygotowaną glebę napełniono wazony, uzyskując w ten sposób dwie serie, tj. bez wapnowania (gleba niewapnowana) i z wapnowaniem (gleba wapnowana). Następnie do wazonów wprowadzono świeży osad ściekowy z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Siedlcach, w ilości 10, 20 i 30% w stosunku do masy gleby i dokładnie wymieszano. W osadzie tym zawartość ołowiu wynosiła $44,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

W doświadczeniu wydzielono dwa obiekty kontrolne: bez nawożenia osadem ściekowym i bez wapnowania oraz bez nawożenia osadem, ale z dodatkiem CaCO_3 . Osad ściekowy zastosowano jednorazowo na 10 dni przed siewem nasion życicy wielokwiatowej (w I roku doświadczenia). W czasie prowadzenia eksperymentu utrzymywano wilgotność gleby, na poziomie 50–60% maksymalnej pojemności wodnej.

Rośliną testową była w I roku życica wielokwiatowa (*Lolium multiflorum* Lam.) odmiany Kroto, której odrosty (pokosy) zbierano w odstępach 30-dniowych, w II i III roku – kukurydza

odmiany Nimba, którą zbierano po 75 dniach wegetacji oraz słonecznik pastewny wysiany po zbiorze kukurydzy (w te same wazony) i zbierany po 70 dniach wegetacji, w IV roku – ży-cica wielokwiatowa zbierana tak jak w I roku doświadczenia. Do każdego wazonu wysiano po 1 g trawy albo 5 nasion kukurydzy lub słonecznika – po wschodach pozostawiono trzy rośliny w wazonie (kukurydzy lub słonecznika).

Wprowadzenie różnych gatunków roślin miało umożliwić zbadanie i porównanie bioakumulacji metali ciężkich w roślinach jedno- i dwuliściennych oraz wykazać wpływ pozostałości resztek roślinnych (pozbiorowych) na formy tych metali w glebie.

W próbkach glebowych pobieranych po każdym zbiorze testowanych roślin ogólną zawartość Pb (po mineralizacji próbek glebowych „na sucho” w temperaturze 450°C) oraz we frakcjach wydzielonych sekwencyjnie 7-stopniową metodą Zeiena i Brümmera [1989] oznaczono metodą ICP-AES.

Tabela 1. Schemat metody ekstrakcji sekwencyjnej pierwiastków według Zeiena i Brümmera (1989)

Table 1. Zeien and Brümmer's sequential extraction of heavy metals

Frakcja	Nazwa	Odczynnik ekstrakcyjny	Czas ekstrakcji	pH
F1	Łatworozpuszczalna	1 mol $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{dm}^{-3}$	24 godz.	naturalne
F2	Wymienna	1 mol $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$	24 godz.	6,0
F3	Związana z MnO_x	1 mol $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ + 1 mol $\text{CH}_3\text{COONH}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$	0,5 godz.	6,0
F4	Organiczna	0,025 mol $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_8 \cdot \text{dm}^{-3}$	1,5 godz.	4,6
F5	Okludowana na amorficznych FeO_x	0,2 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ + 0,2 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$	4 godz.	3,25
F6	Okludowana na krystalicznych FeO_x	0,2 mol $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ + 0,2 mol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{dm}^{-3}$ + 0,1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \cdot \text{dm}^{-3}$	0,5 godz.	3,25
F7	Rezydualna (poekstrakcyjna pozostałość)	obliczono z różnicy pomiędzy (ogólną zawartością danego pierwiastka a sumą oznaczonych jego frakcji	-	-

3. WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Analiza sekwencyjna ołowiu w glebie poszczególnych obiektów w czteroletnim eksperymencie wykazała brak tego metalu we frakcji łatworozpuszczalnej F1 (tab.1–4). We frakcji wymiennej F2 udział ołowiu w glebie wszystkich obiektów doświadczalnych kształtował się w granicach 0,86–21,5% ilości ogólnej (tab. 1–4). Był on większy, średnio, w glebie większości obiektów bez wapnowania niż wapnowanych; przeważnie większy, średnio, w glebie obiektów nawożonych większymi dawkami osadu ściekowego (20 i 30%); a największy – w IV roku doświadczenia.

Mały udział mobilnych połączeń ołowiu w ogólnej jego puli wynika z niewielkiej jego ruchliwości, ponieważ jest on silnie wiązany przez większość komponentów glebowych, szczególnie tlenki żelaza [Karczewska 1998, Kalembasa i in. 2009].

Tabela 2. Procentowy udział ołowiu w wydzielonych frakcjach w ogólnej jego ilości, w glebie, po czterech odrostach (pokosach) żyznicy wielokwiatowej, w I roku doświadczenia wazonowego

Table 2. Percentage share of lead fractions in total content in soil after harvested Italian ryegrass in first year in the pot experiment (mean for 4 study dates)

Obiekt nawozowy	pH _{KCl}	C _i	Pb _i	F2	F3	F5	F6	F7
		g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹					
1 odrost, I rok								
gleba bez wapnowania								
Obiekt kontrolny	4,28	11,2	8,02	0,86	3,65	32,5	5,09	57,9
10% osadu	4,55	11,9	8,13	1,40	3,08	33,5	3,75	58,3
20% osadu	4,25	13,6	9,87	2,01	2,66	28,3	4,15	62,9
30% osadu	4,36	14,9	9,37	1,91	3,18	26,3	4,20	64,6
Srednia	-	12,9	8,85	1,55	3,14	30,1	4,30	60,9
gleba wapnowana								
Obiekt kontrolny	5,90	11,3	8,03	1,47	2,12	27,4	4,08	64,9
10% osadu	5,45	12,0	8,13	2,03	3,05	27,9	3,69	63,4
20% osadu	5,13	13,5	8,69	1,72	2,23	29,5	3,68	63,0
30% osadu	5,10	14,1	8,66	1,96	2,82	26,8	4,21	64,2
Srednia	-	12,7	8,38	1,80	2,56	27,9	3,92	63,9
2 odrost, I rok								
gleba bez wapnowania								
Obiekt kontrolny	5,25	11,1	8,34	4,23	3,05	29,9	4,17	58,8
10% osadu	5,15	11,9	9,70	2,85	1,18	25,5	4,47	66,4
20% osadu	5,16	12,5	10,1	2,42	2,79	28,1	4,29	62,4
30% osadu	5,10	14,9	8,96	3,01	3,34	30,1	3,37	60,2
Srednia	-	12,6	9,29	3,13	2,59	28,4	4,08	31,9
gleba wapnowana								
Obiekt kontrolny	6,03	11,2	8,90	2,04	1,10	31,3	1,91	63,7
10% osadu	5,95	12,2	7,64	2,76	2,32	39,1	2,11	53,7
20% osadu	5,80	12,9	9,70	2,32	1,59	27,0	1,64	67,4
30% osadu	5,81	15,0	8,75	2,18	2,00	29,5	1,94	64,3
Srednia	-	12,8	8,75	2,33	1,75	31,7	1,90	62,3
3 odrost, I rok								
gleba bez wapnowania								
Obiekt kontrolny	5,59	11,2	9,42	2,70	8,39	29,5	3,50	55,0
10% osadu	5,72	12,8	9,59	2,61	8,29	32,7	2,67	53,7
20% osadu	5,56	13,8	9,96	3,03	4,55	33,5	5,99	52,9
30% osadu	5,54	14,1	9,31	2,76	3,93	35,5	5,69	52,2
Srednia	-	13,0	9,57	2,78	6,29	32,8	4,46	53,5
gleba wapnowana								
Obiekt kontrolny	6,10	12,5	7,84	1,47	10,8	18,6	3,01	66,1
10% osadu	5,92	12,6	9,78	2,04	5,90	23,7	2,23	66,2
20% osadu	5,98	14,1	9,70	2,99	4,11	23,3	2,37	67,2
30% osadu	6,00	15,0	9,63	1,67	3,01	25,7	3,42	66,3
Srednia	-	13,6	9,24	2,04	5,96	22,8	2,76	66,4
4 odrost, I rok								
gleba bez wapnowania								
Obiekt kontrolny	5,14	11,9	6,72	3,60	11,0	39,3	4,08	42,0
10% osadu	5,20	12,6	7,60	3,39	6,20	38,8	3,42	48,2
20% osadu	5,32	15,3	8,37	3,48	6,39	35,4	4,10	50,7
30% osadu	5,31	14,1	9,66	3,17	3,64	40,6	3,15	49,5
Srednia	-	12,6	8,09	3,14	6,82	38,5	3,69	47,6
gleba wapnowana								
Obiekt kontrolny	5,90	12,6	6,89	1,94	10,4	36,9	1,74	49,1
10% osadu	6,04	13,5	7,53	2,71	6,65	31,3	2,51	57,1
20% osadu	5,73	13,5	7,56	3,45	6,40	33,2	2,12	54,9
30% osadu	5,95	14,1	8,75	3,03	5,33	27,3	1,46	62,9
Srednia	-	13,4	7,68	2,78	7,20	32,1	1,96	56,0
Średnia z czterech odrostów (gleba bez wapnowania)		12,78	8,95	2,65	4,71	32,5	4,13	56,0
Średnia z czterech odrostów (gleba wapnowana)		13,13	8,51	2,24	4,37	28,6	2,64	62,2

Objaśnienia: Frakcje: F1 – łatwo rozpuszczalna (nie wykryto), F2 – wymienna, F3 – związana z MnO_x, F4 – organiczna (nie wykryto), F5 – okładowana na amorficznych FeO_x, F6 – okładowana na krystalicznych FeO_x, F7 – rezydualna; nie wykryto ołowiu we frakcji F1 i F4.

Tabela 3. Procentowy udział frakcji ołowiu w ogólnej jego ilości w glebie, po zbiorze kukurydzy i słonecznika, w II roku doświadczenia wazonowego

Table 3. Percentage share of lead fractions in total content in soil after harvested maize and sunflower in second year in the pot experiment

Objekt nawozowy	pH _{KCl}	C _t	Pb _t	F2	F3	F4	F5	F6	F7
		g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	%					
kukurydza, II rok									
gleba bez wapnowania									
Objekt kontrolny	5,10	15,5	9,60	3,30	5,16	n.w.	18,2	1,00	72,3
10% osadu	5,37	17,8	10,5	3,34	4,60	n.w.	27,6	1,28	63,1
20% osadu	5,88	17,9	13,6	3,66	4,13	n.w.	15,5	1,34	75,4
30% osadu	5,78	15,4	12,3	4,61	6,70	n.w.	20,1	1,43	67,2
Średnia		16,7	11,5	3,73	5,15	n.w.	20,4	1,26	69,5
gleba wapnowana									
Objekt kontrolny	6,34	9,30	9,30	3,34	4,43	n.w.	13,0	0,27	78,9
10% osadu	6,23	19,4	10,4	3,08	3,87	n.w.	13,8	1,20	72,0
20% osadu	5,97	16,4	12,5	3,78	3,66	n.w.	17,6	0,73	74,2
30% osadu	5,90	11,3	12,2	4,11	3,87	n.w.	15,5	1,31	75,3
Średnia		14,1	11,1	3,58	3,96	n.w.	15,0	0,88	75,1
słonecznik, II rok									
gleba bez wapnowania									
Objekt kontrolny	5,29	6,50	7,72	3,80	5,32	4,29	27,4	0,87	58,4
10% osadu	6,06	23,0	9,41	4,56	5,91	13,5	24,1	0,64	51,2
20% osadu	5,86	23,9	9,94	4,20	5,68	29,0	55,2	1,18	4,74
30% osadu	5,89	19,7	10,8	6,37	6,36	27,3	54,3	1,82	3,89
Średnia		18,3	9,72	4,73	5,82	18,5	40,3	1,13	29,6
gleba wapnowana									
Objekt kontrolny	6,39	6,40	8,13	4,45	4,05	4,90	26,6	0,86	10,7
10% osadu	6,27	17,8	9,28	5,09	5,92	31,7	32,7	0,61	24,0
20% osadu	6,13	13,3	10,3	4,44	5,35	39,5	37,2	1,54	20,3
30% osadu	6,10	19,5	10,7	4,81	5,82	31,8	34,4	1,59	19,9
Średnia		14,3	9,60	4,70	5,29	27,0	32,7	1,15	18,7

Objaśnienia: Frakcje: F1 – łatwo rozpuszczalna (nie wykryto), F2 – wymienna, F3 – związana z MnO_x, F4 – organiczna, F5 – okładowana na amorficznych FeO_x, F6 – okładowana na krystalicznych FeO_x, F7 – rezydualna; nie wykryto ołowiu we frakcji F1, n.w. – nie wykryto.

Udział Pb związanego z łatwo podatnymi na redukcję tlenkami manganu (F3) w glebie wszystkich obiektów wynosił 1,10–15,8% zawartości ogólnej. Średnio większy udział stwierdzono (w większości) w glebie obiektów bez wapnowania, większy po uprawie słonecznika niż kukurydzy. Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu nawożenia osadem ściekowym na występowanie Pb w tej frakcji. Najwięcej tego metalu związanego z MnO_x stwierdzono w glebie po uprawie roślin w III i IV roku eksperymentu, zwłaszcza po trzecim odroście życicy wielokwiatowej na glebie obiektów bez wapnowania (średnio 14,6%).

Tabela 4. Procentowy udział frakcji ołowiu w ogólnej jego ilości w glebie, po zbiorze kukurydzy i słonecznika, w III roku doświadczenia wazonowego

Table 4. Percentage share of lead fractions in total content in soil after harvested maize and sunflower in third year in the pot experiment

Obiekt nawozowy	pH _{KCl}	C	F2	F3	F4	F5	F6	F7
		g kg ⁻¹	%					
kukurydza, III rok								
gleba bez wapnowania								
Obiekt kontrolny	5,24	8,30	3,19	12,3	22,9	27,9	20,9	12,9
10% osadu	6,25	12,8	6,21	13,4	30,5	27,1	19,5	3,28
20% osadu	6,10	14,4	5,24	11,4	37,3	24,9	18,5	2,65
30% osadu	6,24	18,6	4,13	7,80	38,1	29,9	17,9	2,17
Średnia	-	13,5	4,69	11,2	32,2	27,5	19,2	5,25
gleba wapnowana								
Obiekt kontrolny	6,52	9,80	6,53	15,8	26,4	26,1	19,2	5,97
10% osadu	6,25	10,4	5,25	11,4	36,5	22,6	19,7	4,51
20% osadu	6,24	20,6	5,34	8,29	36,7	33,1	11,9	4,68
30% osadu	6,22	19,4	4,54	7,68	43,4	31,3	9,06	4,09
Średnia	-	15,1	5,42	10,8	35,7	28,3	15,0	4,81
słonecznik, III rok								
gleba bez wapnowania								
Obiekt kontrolny	5,31	7,50	4,34	13,5	20,9	28,8	16,5	15,9
10% osadu	6,30	16,4	4,51	10,6	18,9	25,0	28,7	12,3
20% osadu	6,28	13,2	5,26	11,1	24,0	25,1	21,6	12,9
30% osadu	6,05	18,4	5,78	10,7	23,3	30,4	21,3	8,59
Średnia	-	13,9	4,97	11,5	21,8	27,3	22,0	12,4
gleba wapnowana								
Obiekt kontrolny	6,45	7,60	4,58	14,3	20,5	29,8	13,9	16,9
10% osadu	6,32	17,2	4,98	11,7	18,9	28,3	22,1	13,9
20% osadu	6,16	15,8	5,11	11,3	23,7	27,2	20,8	11,8
30% osadu	6,30	18,1	6,04	11,5	23,5	30,2	18,0	10,8
Średnia	-	14,7	5,18	12,2	21,6	28,9	18,7	13,4

Objaśnienia: Frakcje: F1 – łatworozpuszczalna (nie wykryto), F2 – wymienna, F3 – związana z MnOx, F4 – organiczna, F5 – okładowana na amorficznych FeOx, F6 – okładowana na krystalicznych FeOx, F7 – rezydualna.

W glebie po uprawie życicy wielokwiatowej w I roku i po uprawie kukurydzy w II roku eksperymentu nie wykryto ołowiu związanego z substancją organiczną – frakcja F4. W II roku doświadczenia po zbiorze słonecznika udział Pb wyniósł średnio 18,5% w glebie obiektów bez wapnowania oraz 27,0% w glebie obiektów wapnowanych. Najwięcej Pb tej frakcji stwierdzono na obiektach nawożonych dawką 20% osadu ściekowego. W kolejnych latach badań stwierdzono zwiększenie metaloorganicznych połączeń ołowiu – najwięcej (ok. 40 %) pod wpływem największej dawki osadu ściekowego.

Tabela 5. Procentowy udział frakcji ołowiu w ogólnej jego ilości w glebie, po czterech odrostach życia wielokwiatowej, w IV roku doświadczenia wazonowego

Table 5. Percentage share of lead fractions in total content in soil after harvested Italian ryegrass in fourth year in the pot experiment (mean for 4 study dates)

Obiekt nawozowy	pH _{KCl}	C _i	Pb _i	F2	F3	F4	F5	F6	F7
		g kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	%					
1 odrost, IV rok									
gleba bez wapnowania									
Obiekt kontrolny	5,25	10,5	8,63	5,94	13,0	41,6	24,5	12,3	2,75
10% osadu	5,62	20,6	10,9	6,52	10,8	37,4	25,4	18,3	1,58
20% osadu	6,15	19,9	10,9	4,78	11,8	37,4	19,2	25,1	1,71
30% osadu	6,18	21,4	13,5	3,97	10,5	40,9	22,1	21,5	0,98
Srednia	-	18,1	11,0	5,30	11,5	39,3	22,8	19,3	1,76
gleba wapnowana									
Obiekt kontrolny	6,44	11,8	7,81	6,80	12,1	29,2	32,0	12,8	7,08
10% osadu	6,41	25,8	9,19	4,57	9,76	38,1	27,4	17,9	2,32
20% osadu	6,39	15,7	11,4	4,59	10,2	40,8	20,8	21,6	2,06
30% osadu	6,25	20,8	11,0	4,73	10,9	39,7	19,7	23,8	1,19
Srednia	-	18,5	9,85	5,17	10,7	37,0	25,0	19,0	3,16
2 odrost, IV rok									
gleba bez wapnowania									
Obiekt kontrolny	5,36	9,70	8,36	11,4	12,9	38,3	27,0	7,87	2,51
10% osadu	6,25	12,1	12,0	8,54	9,37	42,2	28,0	10,6	1,26
20% osadu	6,29	19,1	12,0	10,1	9,30	39,6	25,6	14,4	1,08
30% osadu	6,29	18,7	13,5	12,5	9,53	37,7	28,4	10,7	1,26
Srednia	-	14,9	11,5	10,6	10,3	39,4	27,3	10,9	1,53
gleba wapnowana									
Obiekt kontrolny	6,39	11,1	7,92	7,87	12,3	41,3	26,3	7,80	3,75
10% osadu	6,53	13,0	9,49	11,2	10,4	36,4	28,2	10,6	3,22
20% osadu	6,43	18,3	12,0	8,70	9,04	44,5	24,9	10,8	2,09
30% osadu	6,35	22,6	11,2	12,0	9,57	38,1	29,3	11,1	2,42
Srednia	-	16,3	10,1	9,93	10,3	40,1	27,2	10,2	2,87
3 odrost, IV rok									
gleba bez wapnowania									
Obiekt kontrolny	5,48	11,0	9,58	5,98	13,1	40,7	33,9	3,46	2,88
10% osadu	6,01	9,70	11,6	7,90	15,1	40,2	28,1	4,04	7,93
20% osadu	5,96	13,7	12,2	9,58	15,1	39,4	28,2	5,19	2,26
30% osadu	5,98	16,8	12,6	8,08	15,3	38,9	30,1	6,14	1,56
Srednia	-	12,8	11,6	7,89	14,6	39,8	30,1	4,71	3,66
gleba wapnowana									
Obiekt kontrolny	6,53	8,40	6,85	6,35	10,3	42,3	33,6	4,64	2,85
10% osadu	6,43	10,6	8,54	5,48	10,7	38,3	31,3	4,16	10,1
20% osadu	6,43	16,3	9,49	8,05	11,7	41,1	30,1	3,52	5,50
30% osadu	6,45	15,9	10,3	6,31	12,5	41,2	28,9	5,12	5,92
Srednia	-	12,8	8,80	6,55	11,3	40,7	31,0	4,36	6,10
4 odrost, IV rok									
gleba bez wapnowania									
Obiekt kontrolny	5,64	15,0	7,38	7,75	11,2	43,9	32,4	1,64	3,10
10% osadu	5,85	17,1	11,0	12,8	7,56	37,9	35,3	3,96	2,37
20% osadu	5,76	17,2	11,5	20,6	7,44	35,5	29,2	4,50	2,70
30% osadu	5,68	18,2	12,2	21,5	7,46	39,8	24,5	4,49	2,30
średnia	-	16,9	10,5	15,7	8,42	39,3	30,4	3,45	2,62
gleba wapnowana									
Obiekt kontrolny	6,89	15,8	5,24	6,77	13,7	26,9	38,9	1,93	11,8
10% osadu	6,84	17,4	7,82	11,8	9,30	24,2	40,7	4,10	9,94
20% osadu	6,53	17,9	9,15	11,5	8,00	38,3	33,4	4,54	4,30
30% osadu	6,50	18,3	10,1	10,7	8,41	42,8	27,7	4,26	6,01
Srednia	-	17,4	8,07	10,2	9,84	33,0	35,2	3,71	8,02
Średnia z czterech odrostów (gleba bez wapnowania)		15,7	11,2	9,87	11,2	39,5	27,7	9,59	2,39
Średnia z czterech odrostów (gleba wapnowana)		16,3	9,21	7,96	10,5	37,7	29,6	9,32	5,04

Objaśnienia: Frakcje: F1 – łatwo rozpuszczalna (nie wykryto), F2 – wymienna, F3 – związana z MnO_x, F4 – organiczna, F5 – okładowana na amorficznych FeO_x, F6 – okładowana na krystalicznych FeO_x, F7 – rezydualna.

Tabela 6. Współczynnik korelacji pomiędzy zawartością węgla związków organicznych a frakcjami ołowiu, w glebie obiektów bez wapnowania i wapnowanych, w czteroletnim doświadczeniu wazonowym

Table 6. The correlation coefficient between the content of organic carbon and fractions of lead in soil without liming objects and limed in four-year pot experiment

Frakcja	I rok		II rok		III rok		IV rok	
	-Ca	+Ca	-Ca	+Ca	-Ca	+Ca	-Ca	+Ca
F1	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
F2	0,51*	0,46	0,50	0,75*	0,38	-0,11	0,11	0,11
F3	0,51*	0,55*	0,58	0,29	-0,80*	-0,83*	-0,51*	-0,38
F4	n.w.	n.w.	0,18	0,13	0,37	0,34	-0,39	0,03
F5	0,55*	-0,13	-0,06	0,25	0,12	0,64	-0,36	-0,24
F6	0,01	-0,47	0,00	0,28	0,32	-0,30	0,55*	0,41
F7	-0,61*	-0,24	-0,03	-0,06	-0,57	-0,29	-0,58*	-0,31

Objaśnienia: F1–F7 – frakcje, n.o. – nie obliczono, *korelacja istotna przy $p < 0,05$, wartość krytyczna $r = 0,482$ dla I i IV roku, $r = 0,666$ dla II i III roku.

Udział Pb związanego (okludowany) z amorficznymi tlenkami żelaza F5 w glebie wszystkich obiektów wahał się w granicach 13–55,2% zawartości ogólnej. Średnio była ona większa w glebie obiektów bez wapnowania w I (32,5%) i II roku (30,4%) niż w glebie obiektów wapnowanych (odpowiednio 27,8 i 23,9%). Nieco więcej ołowiu w tej formie stwierdzono, w III roku, w glebie obiektów wapnowanych po uprawie kukurydzy (28,3% i słonecznika (28,9%) oraz po życicy wielokwiatowej w IV roku eksperymentu, zwłaszcza po II i IV odroście (30,1–35,2%). Nawożenie osadem ściekowym niejednoznacznie różnicowało w glebie zawartość Pb związanego z amorficznymi FeO_x .

W glebie wszystkich obiektów ołów okludowany na krystalicznych tlenkach żelaza (frakcja F6) wynosił 0,27–25% zawartości ogólnej. Średnio więcej tego metalu było w glebie obiektów bez wapnowania (od 1,19 do 20,6%) niż wapnowanych (od 1,02 do 16,9%); najwięcej po uprawie słonecznika w III roku doświadczenia (średnio 22%). Nie stwierdzono jednoznacznego wpływu dawki osadu ściekowego na zawartość Pb tej frakcji.

Wśród wszystkich frakcji wydzielonych sekwencyjnie według procedury Zeiena i Brümmera dominował w glebie (średnio) ołów w pozostałości poekstrakcyjnej (frakcja rezydualna F7) w I i II roku badań po zbiorze kukurydzy, gdzie zawartość jego wynosiła średnio 47,6–75,1% ilości ogólnej. Więcej ołowiu w tej frakcji stwierdzono, w większości, w glebie wapnowanej. Połączenie Pb z substancją organiczną pod wpływem dawek osadu oraz wapnowania zanotowano dopiero w II roku doświadczenia, po uprawie słonecznika.

Czechowska-Kosacka [2007] podaje, że w glebie dominują połączenia ołowiu z tlenkami żelaza, głównie amorficznymi (ponad 30%) oraz Pb we frakcji rezydualnej (50–60%). Kalebasa i Pakuła [2009] w glebie nawożonej osadem ściekowym uzyskali najmniej Pb we frakcji wymiennej, a najwięcej – we frakcji rezydualnej, wydzielonych metodą BCR.

Zawartość węgla w glebie obiektów bez wapnowania w I roku doświadczenia była istotnie dodatnio skorelowana z Pb we frakcji wymiennej F2, związanej z MnO_x (frakcja F3), oraz ujemnie – we frakcji rezydualnej F7, natomiast w glebie wapnowanej istotnie dodatnio – we frakcji F3 (tab. 6). W II roku badań istotną dodatnią zależność stwierdzono w glebie wapnowanej pomiędzy zawartością C_1 a Pb we frakcji wymiennej F2.

4. WNIOSKI

1. Analiza sekwencyjna ołowiu metodą Zeiena i Brümmera w glebie obiektów bez wapnowania i wapnowanych oraz nawożonych osadem ściekowym, w dawce 10, 20 i 30% w stosunku do masy gleby, w czteroletnim doświadczeniu wazonowym, po uprawie życicy wielokwiatowej w I roku, kukurydzy i słonecznika w II i III roku oraz ponownie życicy wielokwiatowej w IV roku, wykazała, że zawartość tego metalu w wydzielonych frakcjach układała się w następujące szeregi malejących wartości:
 - w I roku: $F7 > F5 > F3 > F6 > F2$ (F1 i F4 – nie wykryto);
 - w II roku, po kukurydzy: $F7 > F5 > F3 > F2 > F6$ (F1 i F4 – nie wykryto), po słoneczniku: $F5 > F4 > F7 > F2 > F3 > F6$ (F1 – nie wykryto),
 - w III roku, po kukurydzy: $F4 > F5 > F6 > F3 > F2 > F7$ (F1 – nie wykryto), po słoneczniku: $F5 > F4 > F3 > F7 > F3 > F2$ (F1 – nie wykryto),
 - w IV roku: $F4 > F5 > F6 > F3 > F2 > F7$ (F1 – nie wykryto).
2. W biodostępnej frakcji F2 udział ołowiu w zawartości ogólnej był na ogół większy w glebie obiektów bez wapnowania z wyjątkiem III roku uprawy; przeważnie większy pod wpływem nawożenia osadem ściekowym.
3. Nawożenie osadem ściekowym w trzech dawkach nie wykazało jednoznacznego wpływu na zawartość Pb w wydzielonych frakcjach.

PIŚMIENNICTWO I AKTY PRAWNE

- AMIR S., HAFIDI M., MERLINA G., REVEL J.C. 2004. Sequential extraction of heavy metals during composting of sewage sludge. *Chemosphere* 59: 801–810.
- AYDINALP C., MARINOVA S. 2003. Distribution and forms of heavy metals in some agricultural soils. *Polish J. of Environ. Stud.* 12(5): 629–633.
- CZECHOWSKA-KOSACKA A. 2007. Influence of sewage sludge solidification on immobilization of heavy metals. *Polish J. Environ. Stud.* 16(2A): 625–628.
- DOMAŃSKA J. 2006. Wpływ materii organicznej i wapnowania na zawartość w glebie ołowiu ogółem i rozpuszczalnego w $1\text{ mol HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 512: 91–97.
- KALEMBASA D., PAKUŁA K. 2009. Heavy metal fractions in soils fertilized with sewage sludge. *Environment Protection Engineering* 35(2): 157–164.

- KALEMBASA D., MAJCHROWSKA-SAFARYAN A., PAKUŁA K. 2009. Profile differentiation of lead and chromium fractions found in soils localized on a moraine slope. *Journal of Elementology* 14(4): 671–684.
- KARCZEWSKA A. 1998. Formy ołowiu w glebach zanieczyszczonych w świetle ekstrakcji pojedynczej i sekwencyjnej. *Ołów w środowisku – problemy ekologiczne i metodyczne*. Zesz. Nauk. Komit. „Człowiek i Środowisko”, PAN, Warszawa, 21: 69–78.
- MAĆKOWIAK CZ. 2000. Skład chemiczny osadów ściekowych i odpadów przemysłu spożywczego o znaczeniu nawozowym. *Nawozy i Nawożenie*, R II, 3(4) 3a: 131–149.
- OCHAL P. 2009. Pilna potrzeba regeneracyjnego wapnowania gleb w Polsce. *Wyd. IUNG Puławy*, 30 s.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 1 sierpnia 2002 r.** (Dz.U. z 2002 r. Nr 134, poz. 1140).
- STĘPIEŃ W., MERCIK S., PIKUŁA D. 2004. Wpływ substancji organicznej na mobilność metali ciężkich w glebie w doświadczeniu mikropoletkowym. *Roczn. Glebozn.* 55(4): 149–156.
- ZEIEN H., BRÜMMER G. W. 1989. Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Mitteln. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 59(1): 505–510.