

EWA OCIEPA, JOANNA LACH, AGNIESZKA OCIEPA

Instytut Inżynierii i Ochrony Środowiska
Politechnika Częstochowska

WPLYW NAWOŻENIA GLEB WĘGLEM BRUNATNYM I PREPARATAMI WYKONANYMI NA BAZIE WĘGLA BRUNATNEGO NA ZMIANĘ ROZPUSZCZALNOŚCI OŁOWIU I CYNKU W GLEBACH*

Streszczenie. Celem badań było sprawdzenie, w jakim stopniu nawożenie gleb węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na bazie węgla brunatnego wpływa na zawartość rozpuszczalnych w 1M HCl, 0,01M CaCl₂ i H₂O form ołowiu i cynku w glebach. Badania prowadzono na glebach pobranych z terenu Częstochowy i Miasteczka Śląskiego. Według kryteriów opracowanych przez Instytut Upraw Nawożenia i Gleboznawstwa w Puławach gleba z obszaru oddziaływania Huty Częstochowa była słabo zanieczyszczona cynkiem (II°) i charakteryzowała się podwyższoną zawartością ołowiu (I°). Gleba z terenu oddziaływania Huty Cynku i Ołowiu w Miasteczku Śląskim była słabo zanieczyszczona cynkiem (II°) i silnie zanieczyszczona ołowiem (IV°). Stwierdzono duże różnice między zawartością całkowitą ołowiu i cynku w glebach a zawartością form rozpuszczalnych tych metali oznaczonych w 1M HCl i 0,01M CaCl₂. Wszystkie badane nawozy istotnie obniżyły zawartość form rozpuszczalnych cynku i ołowiu w wyżej wymienionych roztworach oraz spowodowały ograniczenie bioprzyswajalności metali ciężkich. Zmiana rozpuszczalności była efektem przede wszystkim wzbogacenia gleb w substancję organiczną wprowadzoną z nawozami oraz wzrostem pH badanych gleb. Należy podkreślić, że rozpuszczalność ołowiu w obu badanych glebach, oznaczona we wszystkich roztworach ekstrakcyjnych, była znacznie mniejsza niż rozpuszczalność cynku. Badania dowodzą, że nawożenie węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na bazie węgla brunatnego może skutecznie ograniczyć mobilność ołowiu i cynku w środowisku glebowym.

Słowa kluczowe: ołów, cynk, węgiel brunatny, gleba

*Praca została przygotowana w ramach BW 401/201/10.

Wstęp

Wyniki licznych badań wskazują, że przyswajalność metali przez rośliny można ograniczyć przez utrzymanie odpowiedniego odczynu gleby oraz stosowanie nawozów zwiększających pojemność sorpcyjną gleb. W tym celu można stosować tradycyjne nawozy organiczne, jak obornik, komposty lub nawozy niekonwencjonalne, np. wykonane na bazie węgla brunatnego. Do celów rolniczych najbardziej wskazane są węgle brunatne ziemiste, które zawierają dużą ilość kwasów huminowych, dochodzącą do 70%. Na bazie węgla brunatnego produkowane są preparaty organiczno-mineralne wzbogacone o makro- i mikroelementy niezbędne do wzrostu i rozwoju roślin. Ponadto nawozy te mają wyższe pH niż węgiel brunatny, co wpływa korzystnie na immobilizację metali ciężkich. Substancja organiczna węgla brunatnego tworzy z metalami ciężkimi stosunkowo trwałe kompleksy chelatowe i inne połączenia trudno dostępne dla roślin (MACIEJEWSKA 1998, MERCIK i IN. 2003). Węgiel brunatny jest wolny od czynników chorobotwórczych i nie zawiera substancji szkodliwych dla roślin (KALEMBASA i TENGLER 2004).

Celem badań było sprawdzenie, czy nawożenie węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na jego bazie może istotnie ograniczyć rozpuszczalność cynku i ołowiu w glebie. Badania prowadzono dla dwóch gleb pobranych z terenu Częstochowy i Miasteczka Śląskiego, zanieczyszczonych w różnym stopniu cynkiem i ołowiem.

Material i metody

Materiałem badawczym były próbki glebowe pobrane z wierzchnich poziomów gleb (5-15 cm). Pobieranie i przygotowanie próbek gleb do analiz wykonano według normy BN – 78/9180 – 02. Gleba została wysuszona do stanu powietrznie suchego, rozdrobiona i przesiana przez sito o średnicy 2 mm. Wazony, w których prowadzono doświadczenie, miały pojemność 2 dm³. Do gleby wprowadzono węgiel brunatny i preparaty w ilościach przedstawionych w tabeli 1. Po dokładnym wymieszaniu gleby z nawozami i odczekaniu około trzech tygodni w celu osiągnięcia równowagi geochemicznej wykonano analizy. Glebę do analiz pobierano łaską glebową z pięciu losowo wybranych miejsc w wazonie. Oznaczono całkowitą zawartość cynku i ołowiu, ponieważ jest ona podstawą do oceny stopnia zanieczyszczenia gleb. Ponadto oznaczono zawartość form rozpuszczalnych w 1M HCl, 0,01M CaCl₂ i w wodzie destylowanej. W próbkach gleb i nawozów wykonano następujące oznaczenia na podstawie metod zawartych w pracach (NAMEŚNIK i IN. 1995, KARCZEWSKA i KABAŁA 2005):

- pH w 1M KCl metodą potencjometryczną,
- zawartość substancji organicznej na podstawie strat prażenia,
- zawartość form cynku i ołowiu w 1M HCl, 0,01M CaCl₂ i H₂O przy użyciu absorpcyjnej spektrometrii atomowej,
- zawartość całkowitą cynku i ołowiu w wodzie królewskiej (mieszanka stężonych kwasów HCl i HNO₃, zachowując proporcje 3:1 + dodatek 30% H₂O₂) przy użyciu absorpcyjnej spektrometrii atomowej.

Charakterystykę gleb, węgla brunatnego oraz preparatów wykonanych na bazie węgla przedstawiono w tabeli 2.

Ociepa E., Lach J., Ociepa A., 2011. Wpływ nawożenia gleb węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na bazie węgla brunatnego na zmianę rozpuszczalności ołowiu i cynku w glebach. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #41.

Tabela 1. Schemat doświadczenia
Table 1. Scheme of experiment

Kombinacja	Zawartość mieszaniny
Gleba nienawożona	0,5 kg gleby
Gleba + 10% węgiel brunatny	0,5 kg gleby + 0,05 kg węgiel brunatny
Gleba + 10% preparat węglowy – Immobil	0,5 kg gleby + 0,05 kg Immobil
Gleba + 10% preparat węglowy – Ekomin	0,5 kg gleby + 0,05 kg Ekomin

Tabela 2. Podstawowe właściwości badanych substancji
Table 2. Basic properties of the investigated

Rodzaj próbki	Klasyfikacja gleby	pH _{KCl}	Zawartość substancji organicznej (%)	Całkowita zawartość cynku/ołowiu (mg/kg)	Stopień zanieczyszczenia cynkiem/ołowiem
Gleba I Częstochowa	AG*	5,00	1,68	135,00/36,10	II°/I°
Gleba II Miasteczko Śląskie	AG	5,40	1,72	245,00/549,00	II°/IV°
Węgiel brunatny	–	5,10	38,00	22,40/16,80	0
Immobil	–	6,60	36,00	24,70/17,60	0
Ekomin	–	6,50	32,00	28,60/18,00	0

*AG – gleby bardzo lekkie o zawartości do 10% części spławalnych i gleby lekkie o zawartości 10-20% części spławalnych bardzo kwaśne i kwaśne.

Węgiel brunatny użyty do badań pochodził z kopalni węgla brunatnego Bełchatów. Należał do odmian miękkich węgla brunatnych, zwanych węglami ziemistymi. Został użyty w postaci rozdrobnionej o średnicy ziaren < 2 mm.

Preparat Immobil WK – 2 jest mieszaniną węgla brunatnego i kredy jeziornej, produkuje go kopalnia węgla brunatnego Bełchatów.

W skład preparatu organiczno-mineralnego o nazwie Ekomin wchodzi: węgiel brunatny, azot, fosfor, potas, wapń, magnez, miedź, żelazo i cynk.

Wyniki

Próbki gleb pobrane z pól sąsiadujących z Hutą Częstochowa były w II° zanieczyszczone cynkiem i w I° ołowiem, a gleba pobrana z terenu Miasteczka Śląskiego była zanieczyszczona cynkiem w II° i ołowiem w IV°.

Wprowadzenie do gleb węgla brunatnego i preparatów wykonanych na bazie węgla brunatnego nie wpłynęło istotnie na zmianę zawartości całkowitej cynku i ołowiu

w glebach (niewielkie różnice wynikały z rozcieńczenia po wprowadzeniu węgla i preparatów), ale spowodowało zmianę ich rozpuszczalności w 1M HCl, 0,01M CaCl₂ i w wodzie destylowanej. Wyniki tych zmian przedstawiono w tabelach 3-6.

Tabela 3. Zawartość cynku w glebie I (Częstochowa) w zależności od rodzaju nawożenia
Table 3. Zinc content of soil no. I (Częstochowa) as dependent on the type of fertilization

Rodzaj nawożenia	Zawartość całkowita (mg/kg)	Formy oznaczone w 0,01M CaCl ₂		Formy oznaczone w 1M HCl		Formy oznaczone w H ₂ O (mg/kg)
		mg/kg	%	mg/kg	%	
Gleba nienawożona	135,00	11,60	8,59	94,47	69,98	2,30
Gleba + 10% węgla brunatnego	130,00	10,00	7,69	88,71	68,24	> 0,01
Gleba + 10% Immobil	130,00	7,01	5,39	83,08	63,91	1,20
Gleba + 10% Ekomin	131,00	8,00	6,11	86,01	65,66	> 0,01

Tabela 4. Zawartość ołowiu w glebie I (Częstochowa) w zależności od rodzaju nawożenia
Table 4. Lead content of soil no. I (Częstochowa) as dependent on the type of fertilization

Rodzaj nawożenia	Zawartość całkowita (mg/kg)	Formy oznaczone w 0,01M CaCl ₂		Formy oznaczone w 1M HCl		Formy oznaczone w H ₂ O (mg/kg)
		mg/kg	%	mg/kg	%	
Gleba nienawożona	36,10	1,44	3,99	18,50	51,25	2,60
Gleba + 10% węgla brunatnego	33,08	1,10	3,33	15,08	45,59	2,10
Gleba + 10% Immobil	33,15	0,81	2,44	12,10	36,50	1,60
Gleba + 10% Ekomin	34,18	1,01	2,95	13,09	38,30	1,80

Tabela 5. Zawartość cynku w glebie II (Miasteczko Śląskie) w zależności od rodzaju nawożenia
Table 5. Zinc content of soil no. II (Miasteczko Śląskie) as dependent on the type of fertilization

Rodzaj nawożenia	Zawartość całkowita (mg/kg)	Formy oznaczone w 0,01M CaCl ₂		Formy oznaczone w 1M HCl		Formy oznaczone w H ₂ O (mg/kg)
		mg/kg	%	mg/kg	%	
Gleba nienawożona	245,00	15,60	6,37	166,20	67,84	6,80
Gleba + 10% węgla brunatnego	229,00	10,10	4,41	150,00	65,50	5,00
Gleba + 10% Immobil	235,00	10,00	4,26	126,80	53,96	5,00
Gleba + 10% Ekomin	238,00	11,10	4,66	121,80	51,18	4,50

Ociepa E., Lach J., Ociepa A., 2011. Wpływ nawożenia gleb węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na bazie węgla brunatnego na zmianę rozpuszczalności ołowiu i cynku w glebach. Nauka Przyr. Technol. 5, 4, #41.

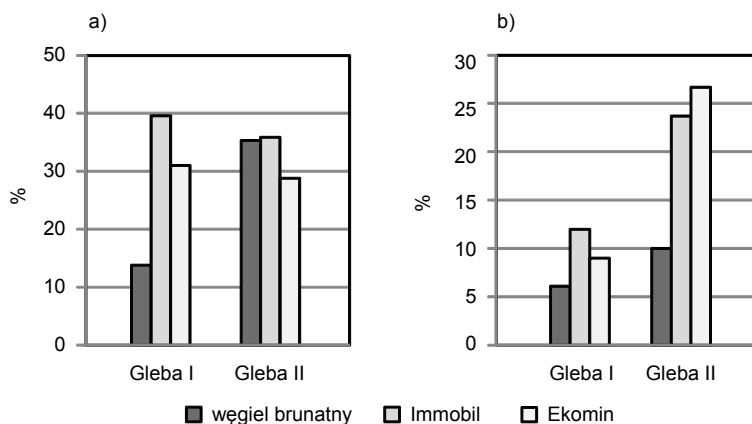
Tabela 6. Zawartość ołowiu w glebie II (Miasteczko Śląskie) w zależności od rodzaju nawożenia
Table 6. Lead content of soil no. II (Miasteczko Śląskie) as dependent on the type of fertilization

Rodzaj nawożenia	Zawartość całkowita (mg/kg)	Formy oznaczone w 0,01M CaCl ₂		Formy oznaczone w 1M HCl		Formy oznaczone w H ₂ O (mg/kg)
		mg/kg	%	mg/kg	%	
Gleba nienawożona	549,00	16,99	3,10	245,00	44,63	6,40
Gleba + 10% węgla brunatnego	524,00	15,02	2,87	193,00	36,83	6,09
Gleba + 10% Immobil	513,00	14,08	2,74	180,00	35,09	5,75
Gleba + 10% Ekomin	510,00	13,63	2,67	204,00	40,00	5,45

Analiza wyników badań zawartych w tabelach 3-6 wskazuje, że rozpuszczalność cynku w 1M HCl w zależności od gleby i rodzaju nawożenia wahała się od 51,18 do 69,98%. Rozpuszczalność ołowiu również była związana z rodzajem gleby i jej nawożeniem, i mieściła się w zakresie od 35,09 do 51,25%.

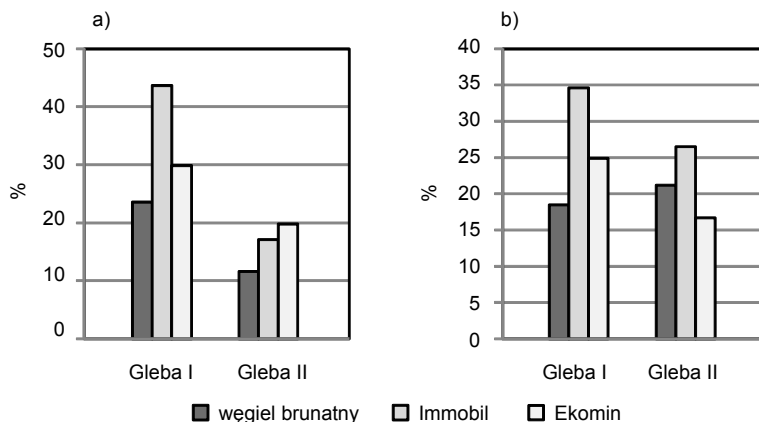
Rozpuszczalność cynku w 0,01M CaCl₂, w zależności od gleby i zastosowanego nawożenia, wynosiła od 4,26% do 8,59%. Rozpuszczalność ołowiu również była związana z rodzajem gleby i jej nawożeniem, i mieściła się w przedziale od 2,44 do 3,99%.

Na rysunkach 1 i 2 przedstawiono procentowe obniżenie rozpuszczalności cynku i ołowiu w glebach w 0,01M CaCl₂ i 1M HCl pod wpływem zastosowania węgla brunatnego i preparatów wykonanych na bazie węgla brunatnego.



Rys. 1. Obniżenie rozpuszczalności cynku pod wpływem węgla brunatnego i preparatów z węgla brunatnego: a) w 0,01M CaCl₂, b) w 1M HCl

Fig. 1. The reduction of the contents of: a) 0,01M CaCl₂, b) 1M HCl soluble cadmium forms under the influence of brown coal and the coal-limestone preparation



Rys. 2. Obniżenie rozpuszczalności ołowiu pod wpływem węgla brunatnego i preparatów z węgla brunatnego: a) w 0,01M CaCl₂, b) w 1M HCl.

Fig. 2. The reduction of the contents of: a) 0,01M CaCl₂, b) 1M HCl soluble lead forms under the influence of brown coal and the coal-limestone preparation

Obniżenie rozpuszczalności cynku i ołowiu w glebach w 0,01M CaCl₂ i 1M HCl pod wpływem węgla brunatnego, Immobilu i Ekominu było zróżnicowane dla poszczególnych rodzajów nawożenia, gleb oraz metalu i wynosiło od 6 do 44%.

Dyskusja

Należy podkreślić, że 1 M HCl jest znacznie silniejszym roztworem ekstrakcyjnym niż 0,01 M CaCl₂. Rozpuszcza metale związane z różnymi frakcjami, takimi jak wymienna, węglanowa, tlenków i materii organicznej. Ekstrakcja 1 M HCl jest powszechnie wykorzystywana w rolnictwie, a także do oceny stanu zanieczyszczenia gleb. Dostarcza informacji o zawartości form metali ciężkich potencjalnie przyswajalnych dla roślin, wskazuje na możliwość uruchomienia metali z gleb i ich włączania do obiegu biologicznego. Zawartość form metali rozpuszczalnych w 1 M HCl w zależności od gleby i zastosowanego nawożenia była zróżnicowana, dla cynku wynosiła powyżej 50%, a dla ołowiu powyżej 35% zawartości całkowitej metalu. W wielu krajach zalecane są metody ekstrakcji łagodnymi roztworami, np. 0,01 M CaCl₂, w celu oznaczenia aktualnie przyswajalnych dla roślin form metali. Oznaczono również formy metali rozpuszczalne w H₂O (KARCZEWSKA i KABALA 2005). Rozpuszczalność cynku i ołowiu w 0,01 M CaCl₂ była znacznie niższa niż w 1 M HCl i wynosiła kilka procent zawartości całkowitej.

Zróżnicowanie wyników dla gleb z Częstochowy i Miasteczka Śląskiego związane było z różną zawartością materii organicznej oraz z ich pH. W glebie z Miasteczka Śląskiego procentowe zawartości form rozpuszczalnych metali w 0,01 M Ca Cl₂, jak i w 1 M HCl były nieco mniejsze niż w glebie z Częstochowy, co wynikało przede wszystkim z wyższego pH gleby pierwszej.

Obniżenie rozpuszczalności cynku i ołowiu pod wpływem węgla brunatnego i preparatów wykonanych na bazie węgla brunatnego różniło się dla poszczególnych gleb (rys. 1, 2). Po dodaniu do gleby nawozów obserwowano zmniejszenie rozpuszczalności Zn i Pb we wszystkich zastosowanych roztworach ekstrakcyjnych. Efekty tego zmniejszenia były zróżnicowane ze względu na różne zanieczyszczenie gleb metalami, pH oraz różną zawartość materii organicznej.

Lepsze efekty ograniczenia rozpuszczalności metali w zastosowanych roztworach ekstrakcyjnych otrzymywano na ogół po zastosowaniu Immobilu i Ekominu w porównaniu z węglem brunatnym. Podobne zależności uzyskały w swoich badaniach MACIEJEWSKA i KWIATKOWSKA (2003). Wynikało to prawdopodobnie z wyższego pH preparatów węglowych w porównaniu z węglem brunatnym. Wysoki wpływ nawozów organicznych na ograniczenie mobilności metali stwierdziła w swoich badaniach KACPRZAK (2007).

Wnioski

1. Badane gleby były w II^o zanieczyszczone cynkiem oraz w I^o i IV^o zanieczyszczone ołowiem. Świadczy to o antropogenicznym pochodzeniu metali w badanych glebach.

2. Wyniki badań wskazują na duże różnice między zawartością całkowitą metali a ich formami oznaczonymi w 1M HCl i 0,01M CaCl₂ w glebach.

3. Wprowadzone nawozy spowodowały zmniejszenie rozpuszczalności cynku i ołowiu w badanych glebach od kilku do kilkudziesięciu procent. Efektem tego jest ograniczenie bioprzyswajalności metali ciężkich.

4. Ekomini i Immobil bardziej ograniczyły rozpuszczalność badanych metali w zastosowanych roztworach ekstrakcyjnych w porównaniu z węglem brunatnym, co było związane z odkwaszającym działaniem preparatów węglowych na gleby.

Literatura

- KACPRZAK M., 2007. Wspomaganie procesów remediacji gleb zdegradowanych. Monografia nr 128. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa: 15-30.
- KALEMBASA S., TENGLER SZ., 2004. Rola węgla brunatnego w nawożeniu i ochronie środowiska. Wyd. Akademii Podlaskiej, Siedlce.
- KARCZEWSKA A., KABALA C., 2005. *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*. Wyd. AR, Wrocław.
- MACIEJEWSKA A., 1998. *Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb*. PWN, Warszawa.
- MACIEJEWSKA A., KWIATKOWSKA J., 2003. Heavy metals accumulation by plants for soils treated by the brown coal derived preparation. W: *Obieg pierwiastków w przyrodzie*. Red. B. Gworek, J. Misiaka. T. 2. Wyd. Naukowe Gabriel Borowski, Lublin: 594-600.
- MERCİK S., STĘPIEŃ W., GĘBSKI M., 2003. Pobieranie przez rośliny oraz rozpuszczalność Cu, Zn, Pb i Cd w różnych roztworach ekstrakcyjnych w zależności od zakwaszenia gleby. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.* 493: 913-921.
- NAMIEŚNIK J., ŁUKASIAK J., JAMROGIEWICZ Z., 1995. *Pobieranie próbek środowiskowych do analiz*. PWN, Warszawa.

THE EFFECT OF BROWN COAL AND ITS PREPARATIONS ON LEAD AND ZINC SOIL SOLUBILITY

Summary. The purpose of the investigation was to determine what level of treating soils with brown coal and coal-limestone preparations influences the contents of soil soluble in forms of lead and zinc in 1 M HCl, 0.01 M CaCl₂ and H₂O. The tests were carried out for soils taken from the Częstochowa area and Upper Silesia area. The soils from the area of Częstochowa Steal were contaminated with lead in II^o, and zinc in I^o. The soils from the area of zinc and cadmium Steal in the Upper Silesia were contaminated with lead in IV^o, and zinc in II^o. There were high differences between contamination of lead and zinc in soils and contents of soluble forms of these metals in 1 M HCl, 0,01M CaCl₂. All the tested fertilizers reduced the contents of soluble forms of lead and zinc in the specified solution. They caused the limitation of heavy metals bioabsorptions. The change in solubility was, first of all, the result of enriching the soils with organic substances introduced alongside with fertilizers, as well as observable pH increase in the rested soils. The solubility of lead in both tested soils was significantly lower in comparison to solubility of zinc. The test results have proved that fertilizing with brown coal and coal-limestone preparations can effectively reduce the mobility of lead and zinc in the soil medium.

Key words: lead, zinc, brown coal, soil

Adres do korespondencji – Corresponding address:

Ewa Ociepa, Instytut Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Częstochowska, ul. Brzeźnicka 60 a, 42-200 Częstochowa, Poland, e-mail: eociepa@is.pcz.czyst.pl

Zaakceptowano do druku – Accepted for print:

11.05.2011

Do cytowania – For citation:

*Ociepa E., Lach J., Ociepa A., 2011. Wpływ nawożenia gleb węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na bazie węgla brunatnego na zmianę rozpuszczalności ołowiu i cynku w glebach. *Nauka Przyr. Technol.* 5, 4, #41.*