

## WPŁYW STOSOWANIA OSADU ŚCIEKOWEGO PRZEKSZTAŁCONEGO BIOLOGICZNIE I TERMICZNIE NA ZAWARTOŚĆ MANGANU W ROŚLINACH I W GLEBIE

Małgorzata Koncewicz-Baran<sup>1</sup>, Krzysztof Gonddek<sup>1</sup>, Jerzy Korol<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Uniwersytet Rolniczy im. H. Kołłątaja w Krakowie, Al. A. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków, e-mail: m.koncewicz-baran@ur.krakow.pl

<sup>2</sup> Zakład Inżynierii Materiałowej, Główny Instytut Górnictwa, Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, e-mail: jkorol@gig.eu

### STRESZCZENIE

Różnorodność metod uzdatniania osadów ściekowych, ze względu na czynnik (chemiczny, biologiczny, termiczny) prowadzi do wytworzenia „produktów” różniących się właściwościami, w tym zawartością form metali ciężkich. Celem badań było określenie wpływu stosowania przekształconego biologicznie i termicznie osadu ściekowego na zawartość manganu w roślinach i formy tego pierwiastka w glebie. Badania przeprowadzono w oparciu o dwuletnie doświadczenie wazonowe. W badaniach zastosowano nieprzetworzony osad ściekowy z oczyszczalni ścieków w Krakowie-Płaszowie oraz osad zmieszany ze słomą pszenną w stosunku wagowym 1:1, który poddano procesom biologicznego (kompostowanie przez 117 dni w bioreaktorze) i termicznego przekształcenia (w piecu komorowym, bez dostępu powietrza wg następującej procedury: 130 °C przez 40 min → 200 °C przez 30 min). Mieszaniny osadu ściekowego i słomy przekształcone biologicznie i termicznie w obydwu latach badań wykazywały zbliżone do obornika oddziaływanie na ilość wytworzonej biomasy roślin. W biomasie owsa stwierdzono więcej manganu niż w rzepaku jarym. Zastosowany osad ściekowy oraz jego przekształcone biologicznie i termicznie mieszaniny nie wpływały istotnie na zwiększenie zawartości tego pierwiastka w biomasie roślin w porównaniu z obornikiem. Zastosowane nawożenie nie różnicowało wartości wskaźnika translokacji i wskaźnika bioakumulacji manganu w częściach nadziemnych i korzeniach rzepaku jarego i owsa. Nie stwierdzono zwiększenia zawartości najłatwiej dostępnych dla roślin form manganu w glebie po zastosowaniu przekształconych mieszanin osadu ze słomą. Po drugim roku badań oznaczono mniejsze zawartości tych form manganu w glebie wszystkich obiektów w porównaniu ze stwierdzonymi w pierwszym roku badań.

**Słowa kluczowe:** przekształcanie biologiczne, przekształcanie termiczne, osad ściekowy, mangan, gleba, roślina

### INFLUENCE OF BIOLOGICAL AND THERMAL TRANSFORMED SEWAGE SLUDGE APPLICATION ON MANGANESE CONTENT IN PLANTS AND SOIL

#### ABSTRACT

A great variety of sewage sludge treatment methods, due to the agent (chemical, biological, thermal) leads to the formation of varying ‘products’ properties, including the content of

heavy metals forms. The aim of the study was to determine the effects of biologically and thermally transformed sewage sludge on the manganese content in plants and form of this element in the soil. The study was based on a two-year pot experiment. In this study was used stabilized sewage sludge collected from Wastewater Treatment Plant Krakow – "Płaszów" and its mixtures with wheat straw in the gravimetric ratio 1:1 in conversion to material dry matter, transformed biologically (composting by 117 days in a bioreactor) and thermally (in the furnace chamber with no air access by the following procedure exposed to temperatures of 130 °C for 40 min → 200 °C for 30 min). In both years of the study biologically and thermally transformed mixtures of sewage sludge with wheat straw demonstrated similar impact on the amount of biomass plants to the pig manure. Bigger amounts of manganese were assessed in oat biomass than in spring rape biomass. The applied sewage sludge and its biologically and thermally converted mixtures did not significantly affect manganese content in plant biomass in comparison with the farmyard manure. The applied fertilization did not modify the values of translocation and bioaccumulation ratios of manganese in the above-ground parts and roots of spring rape and oat. No increase in the content of the available to plants forms of manganese in the soil after applying biologically and thermally transformed sewage sludge mixtures with straw was detected. In the second year, lower contents of these manganese forms were noted in the soil of all objects compared with the first year of the experiment.

**Key words:** biological transformation, thermal transformation, sewage sludge, manganese, soil, plant

## WSTĘP

Kwestia zagospodarowania osadów ściekowych stanowi obecnie jeden z największych problemów środowiskowych w Polsce. W Krajowym Planie Gospodarki Odpadami 2014 [Uchwała... 2010] w zakresie gospodarki komunalnymi osadami ściekowymi spośród najważniejszych zagadnień wymienia się m.in. znaczny odsetek składowanych osadów oraz brak kompleksowych rozwiązań w zakresie zagospodarowania tego rodzaju odpadów. Wykorzystywanie w rolnictwie materiałów organicznych pochodzenia odpadowego stanowi standard zwykłej dobrej praktyki rolniczej. Na przestrzeni ostatnich dziesięciu lat stwierdza się zwiększenie ilości komunalnych osadów ściekowych wykorzystywanych przyrodniczo, w tym w rolnictwie [Ochrona środowiska 2012]. Rozważając znaczącą wartość nawozową osadów ściekowych wynikającą z ich składu chemicznego [Maćkowiak 2000, Gondek, Koncewicz-Baran 2011], a także potwierdzonym licznymi badaniami korzystnym wpływem na plonowanie roślin [Hernández i in. 1991, Gondek, Koncewicz-Baran 2011, Ailincăi i in. 2012] oraz właściwości chemiczne, biologiczne i fizyczne gleby [Baran i in. 2001, Gondek 2009, Vaca i in. 2011], należy mieć także na uwadze ryzyko związane z obciążeniem tych materiałów.

Przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych wymaga zastosowania metod, które spowodują zmiany w ich składzie chemicznym, poprawę stanu sanitarnego oraz właściwości fizycznych. Analizując europejskie i światowe trendy dotyczące gospo-

darowania osadami ściekowymi, można wyróżnić dwie grupy procesów: biologiczne oraz termiczne, które w przyszłości będą dominującymi w przetwarzaniu osadów ściekowych [Uchwała... 2010, Ochrona środowiska 2012].

Formy składników w nawozach mineralnych i naturalnych oraz ich przemiany w środowisku są dobrze znane. W przypadku materiałów organicznych pochodzenia odpadowego, zwłaszcza poddanych różnym zabiegom uzdatniania, wpływ, jaki te materiały mogą wywierać na ilość i jakość biomasy oraz poszczególne elementy środowiska przyrodniczego wciąż pozostaje w sferze badań [Gondek 2009].

Poddawanie materiałów ubocznych lub odpadowych procesom obróbki biologicznej lub termicznej powoduje nie tylko zmianę ogólnej zawartości pierwiastków śladowych, ale zmienia także relację pomiędzy formami, w jakich one występują. O właściwościach i przeobrażeniach związków manganu w glebie, poza warunkami redukcjno-oksydacyjnymi, decydują także odczyn oraz zawartość substancji organicznej [Jaworska 2012]. Zmienność tych warunków będzie skutkowałą zróżnicowaniem pobierania manganu i w konsekwencji zawartością tego składnika w roślinach [Sapek 2009]. Przemiany, jakim w glebie będzie ulegał ten mikroelement, zależą od wielu czynników, w tym od formy jego występowania w glebie i materiale wykorzystanym do nawożenia. W literaturze jest niewiele informacji opisujących zmiany frakcji w jakich ten metal występuje w glebach w zależności od rodzaju i metody przetworzenia stosowanego materiału organicznego.

Celem badań było określenie wpływu stosowania przekształconego biologicznie i termicznie osadu ściekowego na zawartość manganu w roślinach i formy tego pierwiastka w glebie.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Doświadczenie wazonowe przeprowadzono w latach 2010–2011 w hali wegetacyjnej Uniwersytetu Rolniczego w Krakowie. Wazony PCV mieściły 9,00 kg materiału glebowego. Doświadczenie obejmowało 6 obiektów prowadzonych w 4 powtórzeniach: 0 – gleba bez nawożenia, M – gleba z dodatkiem soli mineralnych, FYM – gleba z dodatkiem obornika trzody chlewnej, SS – gleba z dodatkiem osadu ściekowego, BSS+WS – gleba z dodatkiem przekształconej biologicznie mieszaniny osadu ściekowego i słomy, TSS+WS – gleba z dodatkiem przekształconej termicznie mieszaniny osadu ściekowego i słomy.

Materiał glebowy o składzie granulometrycznym gliny zwykłej [Systematyka gleb Polski 2011] pobrano z warstwy 0–20 cm z terenu stacji doświadczalnej UR w Krakowie. Charakterystykę materiału glebowego podano w tabeli 1.

Materiał wyjściowy do badań stanowił ustabilizowany beztlenowo, odwodniony osad ściekowy pobrany w Zakładzie Oczyszczania Ścieków Kraków „Płaszów” oraz jego przekształcone biologicznie i termicznie mieszaniny ze słomą pszenną. Osad ściekowy zmieszano ze słomą pszenną w stosunku wagowym 1:1 w przeliczeniu na

**Tabela 1.** Wybrane właściwości fizyczne i chemiczne gleby przed założeniem doświadczenia  
**Table 1.** Selected physical and chemical properties of soil before the experiment establishment

Oznaczenie	Jednostka	Wartość
Frakcja:		
1,0–0,1 mm	[%]	41
0,1–0,02 mm		33
< 0,02 mm		26
Kwasowość hydrolityczna	[mmol(+) · kg <sup>-1</sup> s.m.]	19,4 ± 1,3
Suma kationów zasadowych		84,0 ± 5,7
pH KCl		5,81 ± 0,22
C organiczny	[g · kg <sup>-1</sup> s.m.]	9,08 ± 0,48
Ogólna zawartość:		
Mn	[mg · kg <sup>-1</sup> s.m.]	323 ± 12
Cr		11,2 ± 0,5
Zn		58,5 ± 1,7
Pb		22,4 ± 1,1
Cu		5,67 ± 0,20
Cd		1,28 ± 0,07
Ni		6,88 ± 0,25

suchą masę tych materiałów. Proces biologicznego przekształcenia mieszaniny osadu ściekowego ze słomą pszenną prowadzono w warunkach laboratoryjnych. Materiał zmieszany i nawilżony do 55% wilgotności umieszczono w pojemniku azurowym o wymiarach 0,25×0,45×0,32 m. Pojemnik umieszczono w bioreaktorze izolowanym od warunków zewnętrznych i wyposażonym w system napowietrzania.

W procesie kompostowania wyróżniono dwa etapy: I etap trwający 30 dni, w którym temperatura utrzymywała się w przedziale od 38 °C do 50 °C, a ubytki wody uzupełniano w cyklach 2 dniowych, II etap trwający 87 dni, w którym temperatura utrzymywała się w przedziale od 28 °C do 30 °C, a ubytki wody uzupełniano w cyklach 4 dniowych. Proces termicznego przekształcenia mieszaniny osadu ściekowego ze słomą pszenną polegał na poddaniu jej działaniu temperatury w piecu komorowym w warunkach braku dostępu powietrza. Procedura przebiegu procesu była następująca: 130 °C przez 40 min → 200 °C przez 30 min.

Jako odniesienie analizowanych cech w badaniach zastosowano średnio przefermentowany obornik trzody chlewnej. W rozdrobnionych materiałach (oborniku, osadzie ściekowym, przekształconej biologicznie i termicznie mieszaninie osadu ściekowego i słomy) oznaczono podstawowe właściwości chemiczne według metodyki opisanej przez Barana i Turskiego [1996] (tab. 2). W pierwszym roku doświadczenia dawka azotu wniesiona z nawożeniem wynosiła 0,150 g N·kg<sup>-1</sup> s.m. gleby. W obiektach, w których

zastosowano materiały organiczne, 80% dawki azotu wprowadzono z tymi materiałami, a 20% w formie mineralnej (wodny roztwór  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Fosfor i potas we wszystkich obiektach (poza obiektem bez nawożenia) uzupełniono do jednakowego poziomu wprowadzonego z nawożeniem: fosfor do  $0,038 \text{ g P} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. gleby w formie wodnego roztworu  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a potas do  $0,180 \text{ g K} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. gleby w formie wodnego roztworu  $\text{KCl}$ .

**Tabela 2.** Wybrane właściwości materiałów organicznych zastosowanych w doświadczeniu

**Table 2.** Selected properties of organic materials used in the experiment

Oznaczenie	Jednostka	FYM	SS	BSS+WS	TSS+WS
Sucha masa	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$	$159 \pm 13$	$235 \pm 2$	$471 \pm 2$	–
Materia organiczna	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}]$	$839 \pm 10$	$522 \pm 12$	$648 \pm 10$	$536 \pm 15$
pH ( $\text{H}_2\text{O}$ )		$7,73 \pm 0,13$	$5,99 \pm < 0,01$	$4,19 \pm < 0,01$	$4,83 \pm 0,02$
N	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}]$	$36,7 \pm 0,5$	$43,8 \pm 0,5$	$26,2 \pm 0,8$	$28,0 \pm 0,5$
P		$18,44 \pm 0,86$	$34,40 \pm 1,52$	$4,14 \pm 0,06$	$5,45 \pm 0,42$
K		$11,7 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,1$	$21,9 \pm 0,5$	$29,4 \pm 1,8$
Mn	$[\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}]$	$227 \pm 5$	$345 \pm 17$	$290 \pm 1$	$365 \pm 18$
Cr		$10,35 \pm 0,71$	$390 \pm 24$	$294 \pm 2$	$379 \pm 30$
Zn		$2785 \pm 44$	$1823 \pm 74$	$1403 \pm 2$	$1662 \pm 90$
Pb		$5,13 \pm 0,25$	$61,6 \pm 6,1$	$46,6 \pm 0,8$	$56,0 \pm 3,6$
Cu		$54 \pm 2$	$351 \pm 66$	$228 \pm 1$	$299 \pm 24$
Cd		$0,52 \pm 0,04$	$4,25 \pm 1,17$	$2,42 \pm 0,32$	$2,20 \pm 0,11$
Ni		$5,97 \pm 0,64$	$58,55 \pm 3,54$	$43,00 \pm 0,28$	$58,15 \pm 2,12$

**Objaśnienia:** FYM - obornik trzody chlewnej; SS – nieprzekształcony osad ściekowy; BSS+SW - mieszanina osadu ściekowego i słomy przekształcona biologicznie; TSS+SW - mieszanina osadu ściekowego i słomy przekształcona termicznie.

**Explanations:** FYM - pig manure; SS – not-transformed sewage sludge; BSS+SW - biologically transformed mixture of sewage sludge and straw; TSS+SW - thermally transformed mixture of sewage sludge and straw.

W drugim roku badań we wszystkich obiektach, oprócz obiektu bez nawożenia, zastosowano nawożenie uzupełniające w formie roztworów czystych chemicznie soli: azot w formie  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , fosfor w formie  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a potas w formie  $\text{KCl}$ . Dawki wprowadzonych składników pokarmowych wynosiły:  $0,150 \text{ g N} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $0,050 \text{ g P} \cdot \text{kg}^{-1}$  oraz  $0,220 \text{ g K} \cdot \text{kg}^{-1}$  s.m. gleby. Rośliną uprawianą w pierwszym roku badań był rzepak jary odmiany ‘Feliks’. Obsada roślin w wazonie wynosiła 7 sztuk. Okres wegetacji roślin trwał 73 dni. Rośliny zbierano w początkowej fazie kwitnienia. Rośliną testową w drugim roku badań był owies nagoziarnisty odmiany ‘Siwek’. Obsada roślin w wazonie wynosiła 10 sztuk. Okres wegetacji trwał 75 dni. Rośliny zebrano w fazie dojrzałości mlecznej ziarna.

W obydwu latach badań rośliny zbierano z podziałem na części nadziemne i korzenie, następnie suszono w temperaturze 70 °C w suszarce i określano ilość suchej masy. Wysuszoną biomasę rozdrabniano w młynku laboratoryjnym w celu wykonania analiz chemicznych. W materiale roślinnym z obydwu lat badań oznaczono zawartość manganu po mineralizacji próbki w piecu komorowym (450 °C przez 5 godzin) i roztworzeniu pozostałości w rozcieńczonym (1:2) kwasie azotowym(V) [Ostrowska i in. 1991]. W uzyskanych roztworach oznaczono zawartość manganu metodą ICP-OES na aparacie Perkin Elmer Optima 7300DV.

Po zbiorze roślin w każdym roku pobierano próbki materiału glebowego. Po wysuszeniu i roztarciu w moździerzu porcelanowym, materiał glebowy przesiano przez sito o średnicy oczek 1 mm. W tak przygotowanych próbkach oznaczono: pH – potencjometrycznie w zawieszynie gleby i roztworu KCl o stężeniu 1 mol·dm<sup>-3</sup>, ogólną zawartość manganu oznaczono po spopieleniu substancji organicznej w piecu komorowym (temp. 500 °C przez 8 godzin) i mineralizacji pozostałości w mieszaninie stężonych kwasów azotowego(V) i chlorowego(VII) (3:2, v/v) [Ostrowska i in. 1991]. Formy manganu w materiale glebowym z obu lat badań oznaczono metodą sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej Zeiena i Brümmera [1989], z uwzględnieniem frakcji przedstawionych w tabeli 3.

W uzyskanych roztworach i ekstraktach zawartość manganu oznaczono metodą ICP-OES w aparacie Perkin Elmer Optima 7300DV, a uzyskane wyniki przeliczono na absolutnie suchą masę gleby. Precyzję wykonanych oznaczeń manganu określono wykorzystując materiał referencyjny roślinny NCS DC733448 oraz glebowy CRM023-050. Zawartość manganu w referencyjnym materiale glebowym według specyfikacji wynosiła 206 mg Mn·kg<sup>-1</sup> s.m., a stwierdzona w analizowanej próbce

**Tabela 3.** Warunki sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg Zeiena i Brümmera [1989]

**Table 3.** Conditions of the sequential chemical extraction according to Zeien and Brümmer [1989]

Frakcja	Ekstrahent	pH	m/v	Czas	Temperatura
1. Ruchliwa (rozpuszczalna)	1 mol NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> · dm <sup>-3</sup>	obojętne	1 : 25	24 h	20 °C
2. Wymienna (łatwo przyswajalna)	1 mol CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> · dm <sup>-3</sup>	6,00	1 : 25	24 h	20 °C
3. Związana z MnOx	1 mol NH <sub>2</sub> OH·HCl · dm <sup>-3</sup> + 1 mol CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> · dm <sup>-3</sup>	6,00	1 : 25	0,5 h	20 °C
4. Związana z substancją organiczną	0,025 mol NH <sub>4</sub> EDTA · dm <sup>-3</sup>	4,60	1 : 25	1,5 h	20 °C
5. Związana z amorficznymi FeOx	0,2 mol (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O · dm <sup>-3</sup> + 0,2 mol C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O · dm <sup>-3</sup>	3,25	1 : 25	4 h	20 °C
6. Związana z krystalicznymi FeOx	0,2 mol (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O · dm <sup>-3</sup> + 0,2 mol C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2 H <sub>2</sub> O · dm <sup>-3</sup> + 0,1 mol C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> · dm <sup>-3</sup>	3,25	1 : 25	0,5 h	96 ± 2 °C
7. Rezydualna	HNO <sub>3</sub> + HClO <sub>4</sub> (3:1)	–	1 : 10	–	–

**Objaśnienie:** m/v - masa gleby/objętość ekstrahenta.

**Explanation:** m/v – soil mass/extractor volume.

materiału wynosiła  $198,32 \pm 7,52 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$  Dokładność i precyzja oznaczeń wynosiły odpowiednio – 3,73 oraz 3,79.

W pracy przedstawiono wyniki dotyczące zawartości najłatwiej dostępnych dla roślin form manganu (suma frakcji ruchliwej, wymiennej i związanej z MnOx) oraz form tego pierwiastka w połączeniach z substancją organiczną. Uzyskane wyniki poddano analizie wariancji dwuczynnikowej w układzie całkowicie losowym z zastosowaniem testu f-Fishera. Istotność różnic pomiędzy średnimi arytmetycznymi weryfikowano w oparciu o grupy jednorodne wyznaczone testem t-Tukeya przy poziomie istotności  $\alpha \leq 0,05$ . Dla wybranych parametrów wyliczono wartość współczynnika korelacji ( $r$ ) z wykorzystaniem testu nieparametrycznego rang Spearmana. Wszystkie obliczenia statystyczne wykonano z zastosowaniem pakietu Statistica PL [Stanisz 1998].

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Największą ilość biomasy części nadziemnych rzepaku jarego i owsa uzyskano po zastosowaniu nieprzekształconego osadu ściekowego (SS) (tab. 4).

**Tabela 4.** Ilości biomasy rzepaku jarego i owsa

**Table 4.** Amounts of spring rape and oat biomass

Obiekt	Rzepak jary (I rok)		Owies (II rok)	
	części nadziemne	korzenie	części nadziemne	korzenie
	[g s.m. · wazon <sup>-1</sup> ]			
0	30,90 a <sup>2)</sup>	4,31 a	41,50 a	5,19 a
MS	52,91 b	7,88 b	79,88 b	8,13 b
FYM	59,73 bc	7,36 b	91,25 bc	10,66 cd
SS	63,16 c	8,40 b	98,36 c	9,88 bcd
BSS+WS	54,70 b	7,21 b	95,00 c	9,29 bcd
TSS+WS	53,73 b	7,45 b	93,11 c	8,90 bc

**Objaśnienia:** <sup>1)</sup> 0 - gleba bez nawożenia, MS - gleba z dodatkiem soli mineralnych, FYM - gleba z dodatkiem obornika trzody chlewnej, SS - gleba z dodatkiem osadu ściekowego, BSS+WS - gleba z dodatkiem przekształconej biologicznie mieszaniny osadu ściekowego i słomy, TSS+WS - gleba z dodatkiem przekształconej termicznie mieszaniny osadu ściekowego i słomy; <sup>2)</sup> Średnie oznaczone tymi samymi literami w kolumnach nie różnią się istotnie według testu t-Tukeya przy  $\alpha \leq 0,05$ ; czynnik: nawożenie

**Explanations:** <sup>1)</sup> 0 – soil without fertilization, MS – soil with addition of mineral salts, FYM - soil with addition of pig manure, SS - soil with addition of not-transformed sewage sludge, BSS+WS - soil with addition of biologically transformed mixture of sewage sludge and straw, TSS+WS - soil with addition of thermally transformed mixture of sewage sludge and straw; <sup>2)</sup> Different letters show significant differences among treatments ( $\alpha \leq 0.05$ ; t-Tukeya's multiple range test, agent: fertilization)

Liczne badania potwierdzają korzystne oddziaływanie osadów ściekowych na plonowanie różnych roślin, w tym także na plonowanie rzepaku [Hernández i in. 1991, Gondek, Koncewicz-Baran 2011, Ailincăi i in. 2012]. Mieszaniny osadu ściekowego

ze słomą pszenną, niezależnie od metody przekształcenia, wykazywały wpływ na ilość biomasy części nadziemnych rzepaku jarego zbliżony do działania obornika oraz soli mineralnych. Korzystny wpływ zastosowanych materiałów organicznych już w pierwszym roku badań jest zgodny z doniesieniami literaturowymi wskazującymi na pozytywną reakcję rzepaku jarego na stosowane nawożenie materiałami organicznymi [Tys i in. 2003]. Nie stwierdzono istotnego statystycznie zróżnicowania pomiędzy uzyskanymi ilościami biomasy korzeni rzepaku jarego w obiektach nawożonych. Po drugim roku badań uzyskano istotnie większe ilości biomasy części nadziemnych i korzeni owsa z obiektów, w których zastosowano materiały organiczne (FYM, SS, BSS+WS, TSS+WS) niż z obiektu nawożonego solami mineralnymi (MS).

Zawartość manganu w biomacie zależała od gatunku rośliny, jej części oraz od zastosowanego nawożenia. Mangan był gromadzony głównie przez system korzeniowy roślin, przy czym więcej tego pierwiastka oznaczono w korzeniach owsa niż rzepaku (tab. 5), co znajduje potwierdzenie w danych literaturowych [Gondek 2009]. Falkowski i in. [2000] podają, że pasza dobrej jakości powinna zawierać 50–100 mg Mn·kg<sup>-1</sup> s.m. Zakładając paszowe wykorzystanie owsa, zawartość w nim manganu należy uznać za niedoborową.

Analizując zawartość manganu w obydwu uprawianych roślinach, należy stwierdzić, że najwięcej tego pierwiastka zawierały zarówno części nadziemne rzepaku i owsa, jak i korzenie tych roślin z obiektu, w którym zastosowano sole mineralne (MS). We wcześniejszych badaniach własnych [Gondek 2009] stwierdzono brak zróżnicowania zawartości manganu w pszenicy jarej pod wpływem wprowadzenia do gleby osadu ściekowego, kompostowanego osadu ściekowego oraz obornika trzody chlewnej. Iżewska [2009] również nie stwierdziła istotnego wpływu dodatku do gleby komunalnego osadu ściekowego i wytworzonego z niego kompostu na zawartość manganu w nasionach rzepaku jarego i w ziarnie pszenżyta jarego. Odmienne wyniki badań przedstawił Wysokiński [2011], który odnotował większe zawartości manganu w roślinach nawożonych komunalnymi osadami ściekowymi i sporządzonymi z nich kompostami niż w roślinach nawożonych obornikiem. Zależność ta była najsilniejsza w drugim roku badań, natomiast nie ujawniała się już w trzecim roku.

Największe sumaryczne ilości manganu (części nadziemne i korzenie) pobrał rzepak jary nawożony solami mineralnymi (tab. 5). Sumaryczne pobranie manganu (części nadziemne i korzenie) przez rzepak jary uprawiany na glebie nawiezionej mieszaniną osadu ściekowego i słomy pszennej przekształconą biologicznie (BSS+SW) było o 30% mniejsze, zaś po wprowadzeniu tej mieszaniny przekształconej termicznie (TSS+WS) o 47% mniejsze niż po zastosowaniu nieprzekształconego osadu ściekowego (SS). Po drugim roku badań nie stwierdzono istotnego statystycznie zróżnicowania sumarycznych ilości pobranego przez owies manganu z obiektów, w których zastosowano nawożenie. Analiza statystyczna nie wykazała istotnych zależności między zawartością najbardziej mobilnych form manganu w glebie a zawartością tego mikroelementu w roślinach oraz jego pobraniem.



**Tabela 5.** Zawartość manganu oraz jego pobranie przez biomasę rzepaku jarego i owsa  
**Table 5.** Content of manganese and its uptake by spring rape and oat biomass

Obiekt <sup>1)</sup>	Rzepak jary (I rok)			Owies (II rok)		
	części nadziemne	korzenie	pobranie	części nadziemne	korzenie	pobranie
	[mg Mn · kg <sup>-1</sup> s.m.]	[mg Mn · wazon <sup>-1</sup> ]	[mg Mn · wazon <sup>-1</sup> ]	[mg Mn · kg <sup>-1</sup> s.m.]	[mg Mn · wazon <sup>-1</sup> ]	[mg Mn · wazon <sup>-1</sup> ]
0	8,00 a <sup>2)</sup>	19,51 a	0,330 a	10,30 a	45,28 a	0,664 a
MS	26,23 d	65,26 b	1,924 e	29,40 b	81,70 b	3,012 b
FYM	18,68 c	43,14 ab	1,431 d	26,70 b	54,95 ab	3,022 b
SS	15,90 b	37,61 ab	1,278 cd	25,94 b	42,64 ab	2,954 b
BSS+WS	12,46 b	34,33 ab	0,925 bc	26,13 b	35,71 ab	2,809 b
TSS+WS	9,54 a	25,83 a	0,699 ab	28,64 b	50,43 ab	3,115 b

**Objaśnienia:** jak w tabeli 4.

**Explanations:** as in table 4.

Jednym z parametrów obrazujących zmiany chemizmu danego pierwiastka w glebie pod wpływem zastosowanego nawożenia jest współczynnik jego translokacji ( $WT_{Mn}$ ) z korzeni do części nadziemnych. Wartości tego wskaźnika dla manganu w rzepaku jarym mieściły się w zakresie od 0,363 do 0,433, a zastosowane nawożenie nie różnicowało wartości tego parametru (tab. 6).

Większe zróżnicowanie wartości wskaźnika translokacji stwierdzono w drugim roku badań. Największą wartość współczynnika translokacji tego pierwiastka z korzeni do części nadziemnych owsa stwierdzono po zastosowaniu przekształconej biologicznie mieszaniny osadu ściekowego i słomy (BSS+WS) – 0,731. Zarówno osad

**Tabela 6.** Wartości współczynnika translokacji ( $WT_{Mn}$ ) i współczynnika bioakumulacji manganu ( $WB_{Mn}$ ) w częściach nadziemnych rzepaku jarego i owsa

**Table 6.** Values of translocation index ( $WT_{Mn}$ ) and bioaccumulation index ( $WB_{Mn}$ ) in above-ground parts and roots of spring rape and oat

Obiekt <sup>1)</sup>	Rzepak jary (I rok)			Owies (II rok)		
	$WT_{Mn}$	$WB_{Mn}$		$WT_{Mn}$	$WB_{Mn}$	
		części nadziemne	korzenie		części nadziemne	korzenie
0	0,410 a <sup>2)</sup>	0,024 a	0,059 a	0,227 a	0,034 a	0,151 b
MS	0,402 a	0,084 d	0,208 b	0,360 a	0,099 b	0,276 c
FYM	0,433 a	0,059 c	0,135 ab	0,486 a	0,089 b	0,182 b
SS	0,399 a	0,048 b	0,121 ab	0,608 b	0,085 b	0,140 a
BSS+WS	0,363 a	0,040 b	0,111 ab	0,731 c	0,082 b	0,113 a
TSS+WS	0,369 a	0,032 b	0,085 ab	0,568 b	0,093 b	0,163 b

**Objaśnienia:** jak w tabeli 4.

**Explanations:** as in table 4.

ściekowy (SS), jak i jego przekształcona termicznie mieszanina ze słomą (TSS+WS) wykazywały zbliżony wpływ na wartość tego parametru.

Obliczono większe wartości współczynnika bioakumulacji manganu ( $WB_{Mn}$ ) w owsie w porównaniu z uzyskanymi dla rzepaku jarego (tab. 6). Dla obu roślin testowych najmniejsze wartości współczynnika bioakumulacji, zarówno dla części nadziemnych, jak i korzeni, stwierdzono dla roślin zebranych z obiektu kontrolnego (0), a największe po zastosowaniu obornika (FYM) (tab. 6). Wpływ sposobu przygotowania osadu ściekowego przed zastosowaniem (dodatek słomy i przekształcenie termiczne lub biologiczne) zanotowano jedynie dla korzeni owsa. Wartość współczynnika bioakumulacji określona dla korzeni tej rośliny uprawianej na glebie z dodatkiem mieszaniny osadu i słomy poddanej termicznemu przekształceniu (TSS+WS) była istotnie większa niż stwierdzona dla osadu nieprzekształconego (SS) czy też osadu z dodatkiem słomy poddanego biologicznemu przekształceniu (BSS+WS). Iżewska [2009] zanotowała blisko 5-krotnie większe wartości wskaźnika bioakumulacji manganu w nasionach rzepaku jarego i pszenżyta jarego po zastosowaniu obornika trzody chlewnej w porównaniu z uzyskanymi po zastosowaniu komunalnego osadu ściekowego oraz wytworzonego z niego kompostu.

Każda ingerencja w środowisko glebowe, nawet wynikająca z potrzeby dostarczenia roślinom niezbędnych składników pokarmowych, powoduje zachwianie równowagi jonowej roztworu glebowego, co skutkuje zmianami właściwości gleby. Odczyn jest jednym z najważniejszych i najszybciej zmieniających się pod wpływem nawożenia wskaźników żyzności gleby [Gondek 2009].

Zastosowane materiały organiczne spowodowały istotne zmniejszenie zakwaszenia gleby w stosunku do nawożenia solami mineralnymi (MS). Najkorzystniejszy efekt odkwaszający uzyskano po zastosowaniu obornika (FYM) (tab. 7). Osad ściekowy nieprzekształcony (SS) oraz mieszanina osadu ze słomą przekształcona termicznie (TSS+WS) wykazywały zbliżony wpływ na wartość tego parametru. Istotnie lepszy efekt odkwaszający po pierwszym roku badań uzyskano stosując biologicznie przekształconą mieszaninę osadu ściekowego ze słomą psenną (BSS+WS). Po drugim roku doświadczenia wartość pH gleby we wszystkich obiektach zmniejszyła się znacząco, w porównaniu z wartościami oznaczonymi po pierwszym roku badań. Jedynie po zastosowaniu przekształconej termicznie mieszaniny osadu ściekowego i słomy (TSS+WS) zmiany te wykazywały łagodniejszy charakter i nie były istotne statystycznie w odniesieniu do wartości oznaczonych po pierwszym roku badań.

Korzystne oddziaływanie osadów ściekowych na odczyn gleby zanotowali w swoich badaniach Gondek [2009] oraz Vaca i in. [2011], którzy wykazali stabilizujące działanie zarówno osadu ściekowego nieprzekompostowanego, jak również kompostów z jego udziałem, na wartość tego parametru. Cytowani autorzy uzasadniają korzystny wpływ nawożenia osadami ściekowymi oddziaływaniem wapnia dodanego do osadów ściekowych jako czynnika stabilizującego. Zwiększenie zakwaszenia gleby w obiekcie, w którym zastosowano nawożenie mineralne należy wiązać z oddziaływaniem wprowadzonych soli azotu, fosforu i potasu. Takie

**Tabela 7.** Wartości pH gleby i zawartość manganu w glebie ( $Mn_{\Sigma I-III} - \Sigma Mn$  we frakcjach ruchliwej, wymiennej oraz związanej z tlenkami manganu,  $Mn_{IV} - Mn$  związany z substancją organiczną)

**Table 7.** Soil pH and content of manganese in soil ( $Mn_{\Sigma I-III} - \Sigma$  of Mn in mobile, exchangeable and bound to Mn oxides fractions,  $Mn_{IV} - Mn$  bound to organic matter)

Objekt <sup>1)</sup>	pH KCl		$Mn_{\Sigma I-III}$		$Mn_{IV}$	
	1 rok	2 rok	1 rok	2 rok	1 rok	2 rok
0	5,36 f <sup>2)</sup>	5,13 abcd	236,5 bc <sup>2), 3)</sup>	232,1 abc	33,6 abc	38,0 cd
			72 <sup>4)</sup>	78	10	13
MS	5,13 bcd	5,02 ab	235,7 bc	216,1 a	36,9 bc	33,4 abc
			75	73	12	11
FYM	5,49 e	5,10 abc	246,0 c	224,7 ab	34,6 abc	32,3 ab
			77	74	11	11
SS	5,29 ef	5,01 a	234,2 bc	224,9 ab	33,8 abc	34,8 abc
			75	74	11	11
BSS+WS	5,37 g	5,04 abc	235,3 bc	229,0 ab	31,3 a	35,3 abc
			76	72	10	11
TSS+WS	5,23 de	5,14 cd	237,1 bc	222,9 ab	34,4 abc	41,8 d
			78	73	11	14

**Objaśnienia:** <sup>1)</sup> oznaczenia jak w tabeli 4; <sup>2)</sup> średnie oznaczone tymi samymi literami nie różnią się istotnie według testu t-Tukeya przy  $\alpha \leq 0,05$ , czynniki: nawożenie  $\times$  rok; <sup>3)</sup> zawartość manganu [ $mg \cdot kg^{-1}$  s.m.]; <sup>4)</sup> udział w ogólnej zawartości manganu [%].

**Explanations:** <sup>1)</sup> signatures as in table 4; <sup>2)</sup> different letters show significant differences among treatments ( $\alpha \leq 0.05$ ; t-Tukeya's multiple range test, agents: fertilization  $\times$  year); <sup>3)</sup> – content of manganese [ $mg \cdot kg^{-1}$  d.m.]; <sup>4)</sup> – share in total manganese content [%].

działanie nawożenia mineralnego znajduje potwierdzenie w literaturze przedmiotu [Gondek 2009, Vaca i in. 2011].

Novak i in. [2009] zanotowali zwiększenie wartości pH gleby inkubowanej z biowęglem uzyskanym w wyniku procesu pirolizy różnych materiałów pochodzenia roślinnego (łupiny orzecha włoskiego, łupiny orzechów ziemnych, proso różgowe) oraz pomiotu ptasiego. Działanie alkalizujące materiałów poddanych pirolizie było tym większe im wyższą temperaturę zastosowano podczas procesu. Uzyskane wyniki badań własnych znajdują potwierdzenie w pracach cytowanych autorów, chociaż transformacja biologiczna materiałów eksperymentalnych przyniosła lepszy efekt odkwaszający.

Po pierwszym roku badań nie stwierdzono istotnego statystycznie zróżnicowania w zawartości najbardziej mobilnych form manganu oraz form tego pierwiastka w połączeniach ze związkami próchnicznymi w zależności od zastosowanego nawożenia (tab. 7).

Zawartość manganu w formach najbardziej mobilnych w glebie nie ulegała znaczącym zmianom po drugim roku badań, z wyjątkiem istotnego zmniejszenia

zawartości tych form manganu w glebie z dodatkiem soli mineralnych (MS) oraz obornika (FYM). Udział najbardziej mobilnych form manganu w ogólnej zawartości tego metalu w glebie w obydwu latach badań mieściła się w zakresie od 72% do 78%, przy czym po drugim roku badań zanotowano tendencję do zmniejszenia udziału tych form manganu w ogólnej zawartości tego pierwiastka w glebie obiektów nawożonych. Brak wyraźnego wpływu osadu ściekowego ścieków oraz kompostu z odpadów roślinnych na zawartość form manganu manganu wyekstrahowanych z gleby roztworem  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  o stężeniu  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , w porównaniu z obornikiem, wykazano we wcześniejszych badaniach autorów [Gondek, Koncewicz-Baran 2011]. Odmienne wyniki badań przedstawili Hernández i in. [1991], wykazując znaczne zwiększenie udziału dostępnych dla roślin form manganu wyekstrahowanych z gleby roztworem DTPA o stężeniu  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  po zastosowaniu osadów ściekowych ustabilizowanych tlenowo i beztlenowo w porównaniu z glebą nienawożoną.

Związki próchniczne gleby mogą tworzyć z jonami pierwiastków śladowych proste lub chelatowe związki kompleksowe. Jony metali mogą też pełnić funkcję mostków w kompleksach związków humusowych z minerałami ilastymi. Trwałość powstałych kompleksów zależy w znacznej mierze od wartości pH gleby oraz rodzaju jonu metalu. Wiązanie pierwiastków śladowych przez związki próchniczne zmniejsza dostępność tych pierwiastków dla roślin, ich wymywanie do głębszych warstw profilu glebowego oraz powoduje częściową ich detoksykację [Dziadowiec 1993].

Po drugim roku badań w glebie, do której wprowadzono nieprzekształcony osad ściekowy (obiekt SS) oraz jego mieszaniny ze słomą pszenną przekształcone biologicznie i termicznie (obiekty BSS+SW i TSS+SW) stwierdzono zwiększenie zawartości manganu w połączeniach ze związkami próchnicznymi (tab. 7). Zmiany te były jednak istotne statystycznie tylko w przypadku gleby nawożonej przekształconą termicznie mieszaniną osadu ściekowego i słomy (TSS+SW).

## WNIOSKI

1. Nieprzekształcony osad ściekowy oraz przekształcone biologicznie i termicznie mieszaniny osadu ściekowego i słomy pszennej wykazywały w obydwu latach badań zbliżone do obornika oddziaływanie na ilość wytworzonej biomasy roślin.
2. Zastosowany osad ściekowy oraz jego mieszaniny ze słomą pszenną przekształcone biologicznie i termicznie nie powodowały istotnego zwiększenia zawartości manganu w biomase roślin w porównaniu z obornikiem.
3. Metoda przekształcenia zastosowanej do gleby mieszaniny osadu ściekowego i słomy nie różnicowała wartości współczynników translokacji i bioakumulacji manganu w częściach nadziemnych i korzeniach rzepaku jarego. W drugim roku badań stwierdzono zróżnicowany wpływ zastosowanych materiałów organicznych na wartości tych wskaźników.

4. Zastosowanie biologicznie i termicznie przekształconych mieszanin osadu ze słomą pszenną nie spowodowało zwiększenia zawartości najłatwiej dostępnych dla roślin form manganu w glebie w porównaniu z nieprzekształconym osadem ściekowym i obornikiem. Po drugim roku badań zmniejszył się udział tych form manganu w ogólnej zawartości tego pierwiastka w glebie wszystkich obiektów w porównaniu z oznaczoną w pierwszym roku badań.

## PIŚMIENNICTWO

1. Ailincăi C., Jităreanu G., Bucur D., Ailincăi Despina. 2012. Soil quality and crop yields after utilization of sewage sludge on agricultural land in the Moldavian Plain, Romania. *Cercetari Agronom. Moldova*, 45(1): 5–18.
2. Baran S., Bielińska E.J., Wiśniewski J., Wójcikowska-Kapusta A. 2001. Wpływ uprawy wikliny na zawartość cynku i miedzi oraz aktywność dehydrogenaz i fosfataz w glebie lekkiej użyźnionej osadem ściekowym. *Folia Univ. Agric. Stetin.*, 223(89): 7-14.
3. Baran S., Turski R. 1996. Ćwiczenia specjalistyczne z utylizacji odpadów i ścieków. Wyd. AR w Lublinie.
4. Dziadowiec H. 1993. Ekologiczna rola próchnicy glebowej. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 411: 269-282.
5. Falkowski M., Kukułka I., Kozłowski S. 2000. Właściwości chemiczne roślin łąkowych. Wydaw. AR Poznań.
6. Gondek K. 2009. Aspekty nawozowe i środowiskowe przemian i dostępności dla roślin wybranych pierwiastków w warunkach nawożenia różnymi materiałami organicznymi. *Zesz. Nauk. UR w Krakowie, ser. Rozpr. Nr 452*.
7. Gondek K., Koncewicz-Baran M. 2011. Manganese content in biomass of spring wheat, soil, and soil effluents after fertilization with municipal sewage sludge and compost of municipal wastes. *Pol. J. Environ. Stud.*, 20(6): 1481-1489.
8. Hernández T., Moreno J.I., Costa F. 1991. Influence of sewage sludge application on crop yields and heavy metal availability. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 37(2): 201-210.
9. Iżewska A. 2009. The impact of manure, municipal sewage sludge and compost prepared from municipal sewage sludge on crop yield and content of Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Cd in spring rape and spring triticale. *J. Elem.*, 14(3): 449-456.
10. Jaworska H. 2012. Mangan całkowity oraz jego formy mobilne w wybranych glebach pługowych z okolic huty miedzi Głogów. *Proceedings of ECOpole 6(2)*: 731-736.
11. Maćkowiak Cz. 2000. Skład chemiczny osadów ściekowych i odpadów przemysłu spożywczego o znaczeniu nawozowym. *Naw. Nawoż.*, 4(5): 131-143.
12. Novak J.M., Lima I., Xing B., Gaskin J.W., Steiner C., Das K.C., Ahmedna M., Rehrh D., Watts D.W., Busscher W.J., Schomberg H. 2009. Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on a loamy sand. *Ann. Environ. Sci.*, 3: 195–206.
13. Ochrona środowiska 2012. Główny Urząd Statystyczny, Warszawa, 2012.
14. Ostrowska A., Gawliński A., Szczubiałka Z. 1991. Metody analizy i oceny gleby i roślin. Katalog. Wyd. Inst. Ochr. Środ., Warszawa.

15. Sapek B. 2009. Zawartość manganu i cynku w roślinności użytku zielonego na tle zmian kwasowości środowiska w wieloletciu. *Ochr. Środ. Zas. Natural.*, 40: 224-235.
16. Stanisław A. 1998. Przystępny kurs statystyki w oparciu o program Statistica PL na przykładach z medycyny. Wyd. „StatSoft”, Kraków.
17. Systematyka gleb Polski wyd. 5. 2011, *Rocz. Glebozn.*, 62(3): 5-142.
18. Tys J., Piekarski W., Jackowska I., Kaczor A., Zając G., Starobrat P. 2003. Technologiczne i ekonomiczne uwarunkowania produkcji biopaliw z rzepaku. *Acta Agrophys.*, 99: 19-22.
19. Uchwała Nr 217 Rady Ministrów z dnia 24 grudnia 2010 r. w sprawie Krajowego planu gospodarki odpadami 2014. *Monitor Polski*, Nr 101, 2010, poz. 1183.
20. Vaca R., Lugo J., Martínez R., Esteller M.V., Zavaleta H. 2011. Effects of sewage sludge and sewage sludge compost amendment on soil properties and *Zea mays* L. plants (heavy metals, quality and productivity). *Revista Internacional de Contaminación Ambiental.*, 27(4): 303-311.
21. Wysokiński A. 2011. Zawartość żelaza i manganu w roślinach nawożonych osadami ściekowymi kompostowanymi z CaO i popiołem z węgla brunatnego. *Ochr. Środ. Zas. Natural.*, 49: 108-116.
22. Zeien H., Brümmer G. 1989. Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. *Bonner bodenkundliche Abhandlung.*, 59: 505–510.