

ZMIANY ILOŚCIOWE ŻELAZA, MANGANU, CYNKU I MIEDZI W KORZE SOSNOWEJ KOMPOSTOWANEJ Z MASĄ ROŚLINNĄ I EFEKTYWNYMI MIKROORGANIZMAMI

Jacek Czekala¹

¹ Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gruntów, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, ul. Szy-
dłowska 50, 60-656 Poznań, e-mail: jczekala@up.poznan.pl

STRESZCZENIE

Celem pracy było określenie zmian zawartości ogólnej oraz rozpuszczalnych w wodzie form żelaza, manganu, cynku i miedzi w procesie kompostowania kory sosnowej z masą roślinną (MR) z dodatkiem lub bez dodatku efektywnych mikroorganizmów (EM). Badania, w których uwzględniono następujące obiekty: przyzma 1. Kora sosnowa, przyzma 2. Kora sosnowa + MR, przyzma 3. Kora sosnowa + MR +EM, przeprowadzono na terenie szkółki leśnej. Przyzmy utworzono z kory sosnowej (4 m^3) i zgodnie ze schematem do przyzmy 2 dodano 2 Mg zielonej masy roślinnej, a do przyzmy 3 masę roślinną oraz efektywne mikroorganizmy w ilości $3 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ kory. Do wszystkich przyzm dodano również $0,3 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{m}^{-3}$ (w formie superfosfatu pojedynczego 20% P_2O_5) oraz $0,1 \text{ kg K}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-3}$ (w formie soli potasowej 60%). Masę roślinną stanowiła mieszanka gryki, peluszki, seradeli i wyki, zebrana przed kwitnieniem. Przyzmy wymieszano i formowano przy użyciu aeratora ciągnikowego. W określonych terminach oznaczono zawartość ogólną cynku, miedzi, manganu i żelaza i ich form rozpuszczalnych metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Stwierdzono, że zmianom ilościowym podlegała zawartość wszystkich pierwiastków, chociaż z różną dynamiką, co ujawniło się szczególnie w przypadku form rozpuszczalnych. Rozpuszczalność Fe, Mn, Zn i Cu była na ogół duża w początkowych dniach procesu, a następnie zmniejszała się z czasem kompostowania. Nie wykazano istotnego działania efektywnych mikroorganizmów na rozpuszczalność badanych pierwiastków, zwłaszcza w kompostach dojrzałych.

Słowa kluczowe: kora sosnowa, masa roślinna, kompost, zawartość ogólna cynku, miedzi, manganu i żelaza i ich form rozpuszczalnych w wodzie.

QUANTITATIVE CHANGES OF IRON, MANGANESE, ZINC AND COPPER IN PINE BARK COMPOSTED WITH PLANT MASS AND EFFECTIVE MICROORGANISMS

ABSTRACT

The objective of the investigation was to ascertain changes in the total contents, as well as water-soluble forms of iron, manganese, zinc and copper during the process of composting of pine bark with plant material (PM), with or without the addition of effective microorganisms (EM). Experiments were carried out at a forest nursery area and comprised the following

treatments: pile 1. pine bark, pile 2. pine bark + PM, pile 3. pine bark + PM + EM. Compost piles were formed from pine bark (4 m^3) and as described above, 2 Mg of plant material were added to pile 2 and to pile 3 – plant material and effective microorganisms in the amount of $3 \text{ dm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ bark. All compost files were also supplemented with $0.3 \text{ kg P}_2\text{O}_5 \cdot \text{m}^{-3}$ (in the form of superphosphate 20% P_2O_5) and $0,1 \text{ kg K}_2\text{O} \cdot \text{m}^{-3}$ (in the form of potassium salt 60%). The plant material comprised a mixture of buckwheat, field pea, serradella and vetch harvested before flowering. Piles were mixed and formed with the tractor aerator. At defined dates, using the method of atomic spectrophotometry, total contents of iron, manganese, zinc and copper, as well as their water-soluble forms were determined. It was found that all the examined elements underwent changes, albeit with different dynamics. This was particularly apparent in the case of water-soluble forms. This solubility was, in general, high during the initial days of the process and declined with the passage of time. No significant impact of effective microorganisms on the solubility of the examined chemical elements was determined, especially in mature composts.

Keywords: Pine bark, plant mass, compost, total content of iron, manganese, zinc and copper and their water soluble forms

WSTĘP

Kora jest odpadem przemysłu drzewnego, stanowiąc około 10% masy pozyskiwanego drewna [Janowicz 2006]. Ze względu na swoje właściwości jest wykorzystywana głównie w ogrodnictwie i leśnictwie. Stanowi również ważny dodatek w kompostowaniu wielu odpadów. Kora drzewna charakteryzuje się szerokim stosunkiem C : N [Jenkins 2005, Mupondi i in. 2006], przy dużych różnicach między gatunkami drzew. Trois i Polster [2007] podają w oparciu o dane literaturowe, że stosunek ten wynosi od 300 : 1 do 723 : 1.

W celu zapobieżenia ewentualnej immobilizacji azotu po wprowadzeniu kory do gleby, należy dodać azot. Jego źródło ma mniejsze znaczenie, ale w przypadku stosowania nawozów mineralnych, forma N ma wpływ m.in. na odczyn kory, sorpcję azotu, jak i aktywność drobnoustrojów [Hellebrand 1998, Mupondi i in. 2006, Czekala 2012]. Natomiast niewiele badań dotyczy kompostowania kory z udziałem masy roślinnej oraz efektywnych mikroorganizmów [Hellebrand 1998, Czekala 2012].

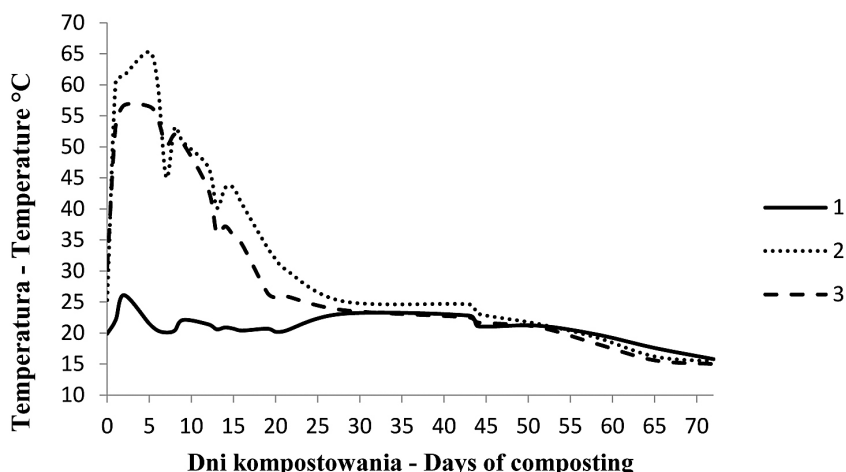
W pracy przedstawiono wyniki dotyczące kompostowania kory sosnowej z udziałem mieszanki roślin (MR) bez dodatku i z dodatkiem efektywnych mikroorganizmów (EM) w aspekcie oceny zmian zawartości ogólnej i rozpuszczalnych form cynku, miedzi, manganu i żelaza.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Badania przeprowadzono w Szkółce Leśnej Świeca, Nadleśnictwo Antonin ($51^{\circ}32'N$ $17^{\circ}42'E$). Schemat doświadczenia obejmował następujące kombinacje:

- Pryzma 1 – kora sosnowa,
- Pryzma 2 – kora sosnowa + MR (masa roślinna),
- Pryzma 3 – kora sosnowa + MR + EM (efektywne mikroorganizmy).

Pryzmy utworzono z 4 m³ kory sosnowej, do której dodano 0,3 kg P₂O₅ w formie superfosfatu pojedynczego (20% P₂O₅) oraz 0,1 kg K₂O w formie soli potasowej 60% na 1 m³ kory. Do pryzm 2 i 3 dodano mieszankę masę roślinną w ilości 2 Mg · pryzma⁻¹, a do pryzmy 3 wprowadzono dodatkowo EM w ilości 3 dm³ · m⁻³ kory. Całość wymieszano dwukrotnie aeratorem ciągnikowym. Masę roślinną stanowiła mieszanka seradeli (*Ornithopus perpusillus*), gryki (*Fagopyrum esculentum*), peluszki (*Pisum sativum* ssp. *arvense* (L.) Asch.) i wyki (*Vicia sativa* L.), zebrana przed kwitnieniem roślin. Podczas kompostowania mierzono temperaturę w pryzmach (rys. 1), a w wyznaczonych terminach pobierano próbki kompostów do analiz.



Rys. 1. Zmiany temperatury podczas kompostowania
 Fig. 1. Temperature changes during the composting

Tabela 1. Wybrane właściwości kory sosnowej i masa roślinna
 Table 1. Selected properties of pine bark and plant mass

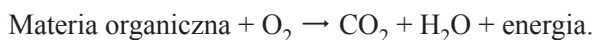
Parametr		Kora sosnowa	Masa roślinna		
Sucha masa [%]		42,23	23,40		
pH w H ₂ O		5,02	6,92		
Węgiel organiczny	[g · kg ⁻¹ s.m.]	368,9	394,4		
N ogólny				3,94	10,52
C : N		93,62	37,49		
Zawartość ogólna	Zn	[g · kg ⁻¹ s.m.]	37,45		
	Cu			4,90	1,79
	Mn			176,0	104,0
	Fe			1585,0	1433,5

Wyciągi wodne kompostów (M-H₂O) wykonano w trzech powtórzeniach, wytrząsając jedną godzinę przy zachowaniu stosunku woda : kompost 1 : 10 (w/v). Po odwirowaniu i przesączeniu, pobrano 50 cm³ przesączu do odparowania, a powstały osad utleniono kwasem azotowym(V). Suchą pozostałość rozpuszczono w roztworze HCl o stężeniu 3 mol · dm⁻³. Do oznaczenia zawartości ogólnej pierwiastków pobrano 1 g suchej masy kompostu w trzech powtórzeniach, spielono w temperaturze 550 °C, a popiół rozpuszczono na gorąco pod przykryciem w roztworze HCl o stężeniu 3 mol · dm⁻³. Zawartość ogólną metali ciężkich i ich form rozpuszczalnych oznaczono metodą atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (AAS).

Analizę statystyczną uzyskanych wyników wykonano stosując wieloczynnikową analizę wariancji, a istotność różnic między średnimi oznaczono stosując test Dun-cana przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$. Obliczenia wykonano z wykorzystaniem programu STAT.

WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Mieszanka świeżej masy roślin zmieszana z korą przyczyniła się do gwałtownego wzrostu temperatury w kompostach. Wzrost ten miał miejsce już w pierwszej dobie doświadczenia, kiedy temperatura osiągnęła wartość 60,4 °C w przyzmię kory + MR (pryzma 2) i 53,4 °C w przyzmię kora+ MR + EM (pryzma 3). Maksymalną temperaturę w przyzmię 2 (60,6 °C) uzyskano w piątej dobie kompostowania, natomiast w przyzmię 3 z udziałem EM najwyższą temperaturę (61,5 °C) stwierdzono już w drugiej dobie, po czym następowało systematyczne obniżanie się temperatury. Różnice w dynamice zmian temperatur w tych dwóch przyzmiach w porównaniu z samą korą przedstawiono na rycinie 1. Tak szybki wzrost temperatury był wynikiem rozkładu roślin przy udziale różnych grup drobnoustrojów i to już w pierwszej dobie kompostowania. W przyzmię 2, bez udziału EM, po 24 godzinach temperatura osiągnęła wartość 60,4 °C, wzrastając do maksimum (65,3 °C) dopiero w piątej dobie kompostowania. Natomiast w przyzmię 3, z dodatkiem EM do kory z masą roślinną, spowodował utrzymanie wysokiej temperatury (od 56,7 do 50,6 °C) do 9 doby, ale była ona niższa w porównaniu z osiągniętą w przyzmię 2. Maksimum stwierdzono już w drugiej dobie (56,7 °C), a po tym czasie nastąpiło systematyczne obniżanie temperatury, podobnie jak w przyzmię 2. Z kolei w przyzmię 1, z samą korą, temperatura w całym okresie doświadczenia utrzymywała się na podobnym poziomie (od 19,9 °C w dniu założenia przyzmy do 21,2 °C w 51 dniu). Temperatury osiągnięte w tym dniu w pozostałych dwóch przyzmiach były podobne. Konsekwencją zachodzących zmian jest wydzielanie głównie ditlenku węgla. Hellebrand [1998] wykazał, że 80% wyjściowej masy węgla zostało przekształcone w CO₂ przez drobnoustroje w początkowej fazie. Procesowi temu towarzyszy jednocześnie wydzielanie energii, czego wyrazem jest omówiony wzrost temperatury. Można to przedstawić w uproszczonej reakcji:



W trakcie zachodzących procesów następują również zmiany w zawartości, jak i połączeniach większości składników. W pierwszej kolejności dotyczy to rozpuszczalnych cukrów i białek, następnie celulozy i najtrudniej ulegającej rozkładowi ligninie. Zmianom tym podlegają związki organiczne odpadów drewna, jak i roślin [Tuomela i in. 2000, Vahdat i in. 2011]. Dekompozycja materii organicznej skutkuje między innymi uwalnianiem wielu pierwiastków, w tym i metali ciężkich związanych w odpadach. To z kolei może nastęrczać problemy po ich włączeniu się do łańcucha pokarmowego [Sing, Kalamadhad 2013]. Jednakże następują również straty netto substancji organicznej, a więc i masy kompostowanej, co powoduje zmiany ilościowe wielu pierwiastków. Jak wykazano w badaniach dotyczyło to również metali ciężkich, zarówno w odniesieniu do zawartości ogólnych (tabele 2–5), jak i ich form rozpuszczalnych (tabele 6–9). Z danych wynika, że wpływ na zaistniałe zmiany miał skład kompostów oraz czas kompostowania. W przypadku zawartości ogólnych rodzaj kompostu najsilniej determinował zawartość cynku ($F = 952,85^{**}$) i manganu ($F = 586,79^{**}$), natomiast czynnik czasu determinował zawartość manganu ($F = 211,02^{**}$), cynku ($F = 168,86^{**}$) i miedzi ($F = 151,41^{**}$). Wykazano również istotne współdziałanie obu czynników w kształtowaniu ogólnych zawartości wszystkich metali.

Ogólna zawartość żelaza w kompostach była najwyższa spośród analizowanych pierwiastków i wykazywała największe zróżnicowanie (tab. 2).

Tabela 2. Ogólna zawartość żelaza w kompostach [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.]

Table 2. Total iron content in composts [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m.]

Kompost	Dni kompostowania						Średnia
	0	5	9	21	43	72	
1	1725,0d ^x	1538,1b	1755,8d	1667,4c	1920,4e	1426,1a	1569,8a
2	1665,3ef	1445,3b	1728,0fg	1772,0gh	2131,7j	1475,0bc	1702,9b
3	1948,7i	1697,0fg	1697,0fg	1633,3def	2036,3i	1450,3b	1743,0c
Średnia	1725,0d	1538,1b	1755,8d	1667,4c	1920,4e	1426,1a	–

^x różne litery oznaczają istotne różnice (test Duncana) / different letters indicate means significantly different (Duncan's test).

W dniu założenia doświadczenia w pryzmie 1 z samej kory zawartość żelaza wynosiła $1725,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., natomiast w pryzmach 2 i 3 z udziałem masy roślinnej wynosiła odpowiednio $1665,3$ i $1948,7 \text{ mg Fe} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. W okresie kompostowania zawartości te podlegały zmianom, ale bez jednoznacznej tendencji w każdym z kompostów. Godne uwagi jest istotne zwiększenie i zróżnicowanie zawartości Fe w kompostach w 43 dniu kompostowania. Jednak w okresie dojrzewania nastąpiły straty tego pierwiastka do zawartości zróżnicowanych między kompostami, ale utrzymujących się na zbliżonym poziomie. Z analizy danych w kompostach dojrzałych wynika, że działanie efektywnych mikroorganizmów w kształtowaniu zawartości żelaza było na ogół niewielkie i zmienne w całym okresie kompostowania. Chociaż

ze średnich dla kompostów, rozpatrywanych niezależnie od czynnika czasu wynika, że zawartość Fe w kompoście z udziałem EM była istotnie większa ($1743,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) od tej, jaką zanotowano w kompoście bez ich udziału ($1702,9 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Jednak średnie ogólne zawartości żelaza w kompostach z masą roślinną były istotnie większe od tych, jakie stwierdzono w kompoście z samej kory ($1569,8 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Może to wskazywać nie tylko na masę roślinną, jako źródło wprowadzonego z nią żelaza, ale pewnego rodzaju rolę ochronną, np. przed wymyciem. Jednocześnie ze współdziałania obu czynników wynika, że w kompostach dojrzałych było ono istotne tylko w przypadku obydwu pryzm z udziałem masy roślinnej.

Wyniki przedstawione w tabeli 3 wskazują, że zastosowanie masy roślinnej nie miało wpływu na gromadzenie manganu w kompostach. Dowodzą tego zawartości Mn już w dniu założenia doświadczenia. Kompost z samej kory sosnowej (pryzma 1) zawierał $176,0 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., natomiast w pryzmach 2 i 3 z udziałem masy roślinnej zawartość wynosiła odpowiednio $132,0$ i $141,0 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Jednocześnie ogólna zawartość manganu w kompostach podlegała zmianom bez jednoznacznego trendu dla dni kompostowania. Zmiany te dotyczyły kompostu z samej kory, jak i z udziałem masy roślinnej.

Tabela 3. Ogólna zawartość manganu w kompostach [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.]

Table 3. Total manganese content in composts [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m.]

Kompost	Dni kompostowania						Średnia
	0	5	9	21	43	72	
1	176,0h ^x	187,7j	214,8l	196,5k	185,9ij	147,5ef	184,7b
2	132,0bc	179,3hi	144,8ef	163,4g	134,5cd	124,4a	146,4a
3	141,0de	182,7ij	148,8de	150,3f	135,5cd	126,3ab	147,4a
Średnia	149,7b	183,2e	175,6d	163,9c	152,0b	132,7a	–

^x różne litery oznaczają istotne różnice (test Duncana) / different letters indicate means significantly different (Duncan's test).

W porównaniu z zawartością stwierdzoną w dniu założenia doświadczenia, na ogół w każdym z kompostów zawartość Mn wzrastała do 43 dnia, a następnie obniżała się w okresie ich dojrzewania. Jednocześnie różnice ilościowe między kompostami były często na granicy istotności ($p < 0,05$). Jednak średnie zawartości Mn obliczone w kolejnych terminach świadczą o istotnych różnicach. Z kolei zawartości Mn w dojrzałych kompostach z udziałem masy roślinnej (pryzmy 2 i 3, wynoszące odpowiednio $146,4$ i $147,4 \text{ mg Mn} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.) nie różniły się istotnie, ale były istotnie mniejsze niż w kompoście z samej kory ($184,7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Akumulacja manganu w korze jest na ogół zróżnicowana i w dużym stopniu determinowana gatunkiem drzewa lub warunkami siedliskowymi [Baslar i in. 2009].

Z danych (tab. 4) wynika, że masa roślinna dodana do kory sosnowej istotnie zwiększyła zawartość cynku w pryzmie 2 i 3. W obu pryzmach ogólna zawartość

Zn była najwyższa w 9 i 21 dniu doświadczenia, osiągając średnią wartość odpowiednio 50,33 i 50,93 mg·kg⁻¹ s.m. w przyzmi 2 oraz 47,42 i 50,94 mg·kg⁻¹ s.m. w przyzmi 3.

Tabela 4. Ogólna zawartość cynku w kompostach [mg·kg⁻¹ s.m.]

Table 4. Total zinc content in composts [mg·kg⁻¹ d.m.]

Kompost	Dni kompostowania						Średnia
	0	5	9	21	43	72	
1	34,38b*	38,61c	38,42c	40,62d	38,06c	28,11a	36,37a
2	47,42g	45,92fg	50,33h	50,93h	44,39ef	40,66d	46,61b
3	47,42g	43,53e	47,42g	50,94h	41,96d	45,89fg	46,19b
Średnia	43,07c	42,68c	45,39d	47,50e	41,47b	38,22a	–

* różne litery oznaczają istotne różnice (test Duncana) / different letters indicate means significantly different (Duncan's test).

Zwiększenie zawartości zanotowano również w przyzmi 1 z samej kory. W dalszych dniach kompostowania zawartość pierwiastka na ogół zmniejszała się. Tendencja ta wyraźnie zaznaczyła się w zawartościach średnich dla dni kompostowania. Mając na uwadze działanie efektywnych mikroorganizmów, należy podkreślić przede wszystkim ich korzystny wpływ zanotowany dopiero w kompoście dojrzałym. Stwierdzono, że kompost 3 z ich udziałem charakteryzował się istotnie większą zawartością tego pierwiastka (45,89 mg Zn·kg⁻¹ s.m.) w porównaniu z kompostem z kory sosnowej z dodatkiem samej masy roślinnej. Wynik ten może świadczyć o wiązaniu cynku przez mikroorganizmy, w wyniku czego zmniejsza się ryzyko jego strat przez wymycie. Przedstawiony układ zawartości cynku w kompoście dojrzałym nie znalazł jednak potwierdzenia w odniesieniu do innych pierwiastków.

W przypadku miedzi (tab. 5) dynamika zmian zawartości w okresie kompostowania była zdecydowanie mniejsza. Wskazują na to m.in. często nieistotne różnice między kompostami 2 i 3, co ujawniło się szczególnie w 43 i 72 dniu kompostowania, a znalazło potwierdzenie w średnich zawartościach miedzi w kompostach, niezależnie od

Tabela 5. Ogólna zawartość miedzi w kompostach [mg·kg⁻¹ s.m.]

Table 5. Total copper content in composts [mg·kg⁻¹ d.m.]

Kompost	Dni kompostowania						Średnia
	0	5	9	21	43	72	
1	4,89f*	4,41c	4,92f	5,96g	4,66de	2,81a	4,61b
2	3,84b	4,47cd	4,89f	3,84b	3,84b	3,89b	4,13a
3	3,80b	3,81b	4,89f	4,86ef	3,84b	3,79b	4,16a
Średnia	4,18b	4,23b	4,90c	4,89c	4,11b	3,50a	–

* różne litery oznaczają istotne różnice (test Duncana) / different letters indicate means significantly different (Duncan's test).

czasu kompostowania. Wynosiły one odpowiednio dla kompostu 2 – 4,13 i kompostu 3 – 4,16 mg Cu·kg⁻¹ s.m. Ogólna zawartość miedzi, która na ogół zwiększała się do 21 dnia kompostowania, była w tym okresie jednak istotnie zróżnicowana między kompostami z udziałem masy roślinnej (pryzmy 2 i 3).

W kompoście z udziałem EM (pryzma 3) zawartość ta była większa (4,86 mg Cu·kg⁻¹ s.m.) w porównaniu z kompostem z kory i samej masy roślinnej (pryzma 2) (3,84 mg Cu·kg⁻¹ s.m.). Zależności takiej nie wykazano już w przypadku Cu w dalszych dniach kompostowania. Ponieważ miedź jest dobrze kompleksowana przez związki organiczne, stąd nie można wykluczyć jej sorpcji przez wprowadzone drobnoustroje. Proces ten należy prawdopodobnie łączyć z faktem wystąpienia opadów w 15 i 16 dobie kompostowania. Ich skutkiem mogła być większa strata Cu z kompostu z kory i masy roślinnej (pryzma 2), w którym miedź uwolniona z rozkładu roślin nie była jeszcze na tyle silnie związana przez korę lub powstające ligandy organiczne, żeby zmniejszyć ryzyko wymycia. Mogło ono z kolei zachodzić w podobnym zakresie w dalszych dniach, po ewentualnym obumarciu mikroorganizmów i uwolnieniu związanej przez nie miedzi.

Zmiany, jakim podlegają metale ciężkie w procesie kompostowania zależą jednak od wielu czynników, w tym i od zastosowanych odpadów, ich składu, jak i warunków kompostowania. W przypadku ogólnych zawartości metali obserwuje się na ogół zróżnicowaną dynamikę tych zmian [Baslar i in. 2009, Czekąła 2012], co potwierdzono również w badaniach własnych. Były one jednak zróżnicowane dla poszczególnych analizowanych pierwiastków. Jednak w punktu widzenia jakości kompostu ważna jest ich zawartość w dojrzałych kompostach. Na ogół obserwuje się w nich zwiększenie zawartości metali, co można tłumaczyć między innymi stratami netto materii organicznej, wyrażonej głównie ilością wydzielonego CO₂. Konsekwencją tego jest więc ubytek masy kompostu.

Zawartość ogólna metalu w kompostach jest ważna przede wszystkim z punktu widzenia kontroli wprowadzania ich do środowiska, w tym do gleby. Tym bardziej, że na ogół zawartość metali w glebie zwiększa się wraz z ich zawartością w kompostach, jak i z dawką kompostu [Smith 2009, Sądej, Namiotko 2011]. Między innymi z tego względu jest ważny dobór odpadów przeznaczonych do kompostowania zarówno ubogich w metale, jak i o małej ich dostępności dla roślin. Jednak zawartość ogólna nie daje żadnej informacji odnośnie biodostępności metalu dla roślin czy ryzyka środowiskowego [Castaldi i in. 2004]. Tym bardziej, że nie zawsze większej ogólnej zawartości metali odpowiada zwiększona ich rozpuszczalność w wodzie [Leita, De Nobili 1991]. Niezależnie od tego w procesie kompostowania następują zmiany między innymi rozpuszczalności, jak i połączeń chemicznych w jakich występują metale [Paré i in. 1999, Jakubus, Czekąła 2010]. Czekąła [2010] wykazał, że zmiany chemicznych połączeń metali w procesie kompostowania dotyczyły głównie frakcji łatwo rozpuszczalnych, a w niewielkim stopniu frakcji rezydualnej. Powyższe procesy mają związek z dostępnością metali dla roślin, jak i możliwością wymywania, stwarzając potencjalne zagrożenie zanieczyszczenia wód podziemnych. Z tego względu bada się podatność

połączeń metali ciężkich zawartych w kompostach na rozpuszczalność lub wykonuje się analizę sekwencyjną celem oceny połączeń w jakich występują. W przeprowadzonym doświadczeniu badano rozpuszczalność metali w roztworze wodnym. Wynikało to m.in. z racji użytych odpadów, szczególnie kory, która posiada duże właściwości sorpcyjne, ale ma inne właściwości niż gleba. Poza tym masa roślinna podlegała stosunkowo szybkiemu rozkładowi, którym niewątpliwie towarzyszyło uwalnianie się składników, które mogą łatwo przechodzić do roztworu wodnego.

Z danych przedstawionych w tabelach 6-9 wynika, że metale różniły się rozpuszczalnością, jak i jej dynamiką w okresie kompostowania. Żelazo charakteryzowało się najmniejszą rozpuszczalnością w okresie kompostowania (tab. 6), biorąc pod uwagę jego udział w zawartości ogólnej (tab. 10).

Tabela 6. Zawartość żelaza w wyciągu wodnym kompostów [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.]

Table 6. Content of iron in the water extract of compost [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ d.m.]

Kompost	Dni kompostowania						Średnia
	0	5	9	21	43	72	
1	28,697i*	28,680i	3,287abc	3,227ab	10,707f	4,257bc	13,142c
2	4,343c	5,717d	2,963a	3,583abc	15,047g	5,690d	6,224a
3	4,300bc	4,240bc	2,960a	3,597abc	21,990h	6,830e	7,319b
Średnia	12,447c	12,879c	3,070a	3,469a	15,914d	5,592b	–

* różne litery oznaczają istotne różnice (test Duncana) / different letters indicate means significantly different (Duncan's test).

Podobnie, jak w przypadku pozostałych pierwiastków, w początkowych dniach doświadczenia największą rozpuszczalność Fe zanotowano w kompoście z samej kory. W dniu założenia pryzm zawartość ta wynosiła $28,70 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., w 5 dniu była podobna – $28,68 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., w 9 dniu obniżyła się do $3,29 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., a w kompoście dojrzałym wynosiła $4,26 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. Natomiast kompostowanie kory w masę roślinną bez dodatku i z dodatkiem EM prowadziło do istotnego zmniejszenia rozpuszczalności żelaza w wartościach rzeczywistych. Dodatek EM z zasadzie nie miał istotnego wpływu na te wielkości do 21 dnia. Po tym czasie zaobserwowano z kolei istotne zwiększenie rozpuszczalności Fe we wszystkich kompostach, ale największą w kompoście z udziałem EM ($21,99 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.). Tak duża rozpuszczalność mogła być wywołana opadami, jakie w tym okresie miały miejsce, jak i przerzuceniem pryzm. To z kolei skutkowało prawdopodobnie zwiększonym uwilgotnieniem, jak i aeracją kompostów. Niemniej efektywne mikroorganizmy w przebiegu całego okresu kompostowania sprzyjały rozpuszczalności Fe, na co wskazują m.in. jego istotnie większe zawartości w wyciągu wodnym w 43 i 72 dniu w stosunku do kompostu 2 – kora + masa roślinna. Potwierdza to również udział rozpuszczalnych form tego pierwiastka, wynoszący w kompoście z EM w 43 dniu 1,1%, a w 72 dniu 0,5%, wobec 0,7 i 0,4% w kompoście kory z dodatkiem masy roślinnej.

Innym przebiegiem rozpuszczalności charakteryzował się mangan, która była największa w kompoście z samej kory w dniu założenia kompostów oraz w 5 dniu kompostowania (tab. 7). Były to ilości rzędu 27,55 i 23,26 mg·kg⁻¹ s.m., co stanowiło odpowiednio 15,6 i 12,4% ogólnej zawartości Mn (tab. 10). Z kolei w tych porównywalnych terminach zawartości tego pierwiastka w kompostach z masą roślinną wynosiły odpowiednio 5,86 i 4,34 oraz 6,73 i 6,60 mg Mn·kg⁻¹ s.m. Stanowiło to odpowiednio 4,4 i 2,5% oraz 4,8 i 3,6% zawartości ogólnej.

Tabela 7. Zawartość manganu w wyciągu wodnym kompostów [mg·kg⁻¹ s.m.]

Table 7. Content of manganese in the water extract of compost [mg·kg⁻¹ d.m.]

Kompost	Dni kompostowania						Średnia
	0	5	9	21	43	72	
1	27,55i ^x	23,36h	2,58cd	1,11a	3,64ef	2,88de	10,19c
2	5,86g	4,34f	1,50ab	2,84de	1,16ab	1,72abc	2,90a
3	6,73g	6,60g	6,18g	2,86de	2,09bcd	1,46ab	4,32b
Średnia	13,38d	11,43c	3,42b	2,27a	2,30a	2,02a	–

^x różne litery oznaczają istotne różnice (test Duncana) / different letters indicate means significantly different (Duncan's test).

Uogólniając uzyskane dane można stwierdzić, że mimo zaistniałych różnic w rozpuszczalności Mn, z upływem czasu zmniejszała się jego rozpuszczalność. Potwierdzeniem tego są również średnie wartości rozpuszczalności pierwiastka dla czynnika czasu (tab. 10). W dniu założenia doświadczenia zawartość form rozpuszczalnych wynosiła 8,3% i obniżała się w 43 i 72 dniu do 1,5% w stosunku dla ogólnej zawartości manganu. Biorąc natomiast pod uwagę same komposty wykazano, że rozpuszczalność Mn wynosiła średnio 5,6% w kompoście z kory, 2,0% w kompoście kory z masą roślinną oraz 2,8% w kompoście kory z MR i dodatkiem EM.

Cynk charakteryzował się największą rozpuszczalnością i największymi różnicami między kompostami w dniu założenia i w 5 dniu doświadczenia (tab. 8).

Tabela 8. Zawartość cynku w wyciągu wodnym kompostów [mg·kg⁻¹ s.m.]

Table 8. Content of zinc in the water extract of compost [mg·kg⁻¹ d.m.]

Kompost	Dni kompostowania						Średnia
	0	5	9	21	43	72	
1	6,877f ^x	6,863f	1,473bc	0,582ab	0,330a	1,809cd	2,989b
2	2,780e	2,770e	0,789ab	0,853ab	0,709ab	2,066cde	1,661a
3	2,413de	2,213cde	0,767ab	0,857ab	1,352bc	0,888ab	1,415a
Średnia	4,023c	3,949c	1,010a	0,764a	0,797a	1,587b	–

^x różne litery oznaczają istotne różnice (test Duncana) / different letters indicate means significantly different (Duncan's test).

Z samej kory zostało wyekstrahowane 6,88 i 6,86 mg Zn·kg⁻¹ s.m., co stanowiło aż 20,0 i 17,8% zawartości ogólnej (tab. 10). Natomiast w kompostach z udziałem masy roślinnej zawartości te nie były duże i wynosiły odpowiednio 2,78 i 2,41 mg·kg⁻¹ s.m., co stanowiło 3,7 i 5,1% zawartości ogólnej w dniu założenia pryzm oraz 2,77 i 2,21 mg·kg⁻¹ s.m., czyli 6,0 i 5,1% w 5 dniu badań. W dalszych dniach nastąpiło wyraźne zmniejszenie rozpuszczalności, aż do 43 dnia. Natomiast po zakończeniu dojrzewania kompostów w 72 dniu badań odnotowano ponowne zwiększenie rozpuszczalności Zn w kompoście z samej kory (6,4%) oraz z kory z masą roślinną (5,1%). Natomiast zastosowanie EM było przyczyną zmniejszenia rozpuszczalności cynku, a udział tej formy stanowił 1,9% zawartości ogólnej (tab. 10). Niezależnie od tego dane dla poszczególnych pryzm świadczą o podobnym przebiegu zmian rozpuszczalności metali w kompostach z masą roślinną z i bez EM, która była jednak istotnie niższa w porównaniu z kompostem z samej kory.

Miedź, podobnie jak mangan, charakteryzowała się największą rozpuszczalnością w samej korze w dniu założenia kompostów oraz w 5 dniu kompostowania (tab. 9). Po 5 dniu kompostowania nastąpił proces charakteryzujący się zmiennymi trendami zawartości Cu rozpuszczalnej. Biorąc pod uwagę zawartości miedzi w dniu założenia doświadczenia, w kompoście z samej kory nastąpiło jednoznaczne zmniejszenie rozpuszczalności wynoszące 12,5% w 9 dniu i 6,9% zawartości ogólnej w 72 dniu badań (tab. 10).

Tabela 9. Zawartość miedzi w wyciągu wodnym kompostów [mg·kg⁻¹ s.m.]

Table 9. Content of copper in the water extract of compost [mg·kg⁻¹ d.m.]

Kompost	Dni kompostowania						Średnia
	0	5	9	21	43	72	
1	0.867d*	0.859d	0.718c	0.577b	0.071a	0.060a	0.525a
2	1.220e	1.220e	0.564b	1.091e	0.084a	0.060a	0.707c
3	0.784cd	0.769cd	0.900d	1.110e	0.071a	0.053a	0.614b
Średnia	0.957c	0.949c	0.727b	0.926c	0.075a	0.058a	–

* różne litery oznaczają istotne różnice (test Duncana) / different letters indicate means significantly different (Duncan's test).

Z kolei masa roślinna bez dodatku i z dodatkiem EM do kory spowodowała zmniejszenie udziału Cu rozpuszczalnej w H₂O w obu kompostach w 9 dniu, po czym nastąpił już jednoznaczny spadek tego udziału do końca doświadczenia (tab. 10). Jednak analiza danych wykazała, że od 43 dnia do końca badań zawartości miedzi rozpuszczalnej we wszystkich kompostach utrzymywały się na zbliżonym poziomie. Znalazło to potwierdzenie w nieistotnych różnicach (p<0.05) opisanych tą samą grupą jednorodną (a). Biorąc pod uwagę czynnik czasu kompostowania, średni udział miedzi rozpuszczalnej w jej ogólnej zawartości (tab. 10) wyniósł w dniu założenia pryzm 23,4%, w 5 dniu kompostowania 22,4%, a w kompoście dojrzałym zmniejszył się aż

Tabela 10. Udział rozpuszczalnych form cynku, miedzi, manganu i żelaza w kompostach [%]
Table 10. Share of soluble forms of zinc, copper, manganese and iron in composts [%]

Dni kompostowania	Pierwiastek															
	Zn				Cu				Mn				Fe			
	kompost			średnia	kompost			średnia	kompost			średnia	kompost			średnia
	1	2	3		1	2	3		1	2	3		1	2	3	
0	20.0	3.7	5.1	9.6	17.7	31.8	20.6	23.4	15.6	4.4	4.8	8.3	1.7	0.3	0.2	0.7
5	17.8	6.0	5.1	9.6	19.5	27.3	20.2	22.3	12.4	2.5	3.6	6.2	1.9	0.4	0.2	0.8
9	3.8	1.6	1.6	2.3	14.6	11.5	18.4	14.8	1.2	1.0	4.1	2.1	0.2	0.2	0.2	0.2
21	1.4	1.7	1.7	1.6	9.6	28.4	22.6	20.2	0.6	1.7	1.9	1.4	0.2	0.2	0.2	0.2
43	0.9	1.7	3.3	2.0	1.5	2.2	1.8	1.8	2.0	0.9	1.5	1.5	0.6	0.7	1.1	0.8
72	6.4	5.1	1.9	4.5	2.2	1.5	1.4	1.7	2.0	1.4	1.1	1.5	0.3	0.4	0.5	0.4
Średnia	8.4	3.3	3.1	–	10.9	17.1	14.2	–	5.6	2.0	2.8	–	0.8	0.6	0.4	–

do 1,7%. Z kolei dla czynnika, jakim był rodzaj kompostowanej masy, niezależnie od czynnika czasu, udział rozpuszczalnej miedzi wynosił 0,9% w kompoście z samej kory, 17,1%, w kompoście kora + masa roślinna oraz 14,2% w kompoście kora + masa roślinna z dodatkiem EM. Dane te wskazują więc na brak wyraźnego efektu działania EM na rozpuszczalność miedzi.

W procesie kompostowania odpadów organicznych szczególną uwagę zwraca się na frakcje łatwo rozpuszczalne. Jak wspomniano wcześniej do wyciągu wodnego przechodzą pierwiastki biologicznie bardzo aktywne. Wynika to przede wszystkim z faktu, że roztwór wodny kompostów w początkowych fazach kompostowania zawiera związki węgla, pochodzące głównie z polisacharydów, fenoli, aminokwasów, peptydów i innych substancji łatwo ulegających biodegradacji [Hsu, Lo 1999].

Wyniki przedstawione w pracy dowiodły, że zawartość frakcji wodnorozpuszczalnej w kompostach była zmienna, a największa dynamika zmian miała miejsce w okresie do pierwszych 2–3 tygodni. Taki przebieg zmian jest jednak charakterystyczny w ogóle dla procesu kompostowania. Wiąże się to prawdopodobnie w szybkością wejścia procesu w fazę termofilną, co w doświadczeniu miało miejsce już w pierwszych dniach. Wynikało to jednak z zastosowania świeżej masy organicznej mieszanki roślin. Zmienne ilości metali przechodzące do wyciągu wodnego to prawdopodobnie wynik tworzenia się jednocześnie różnych ligandów organicznych, które mogą wiązać metale uwalniane z rozkładu odpadów. W tym złożonym układzie należy brać pod uwagę także samą korę, z której, jak wykazały badania, metale stosunkowo łatwo ulegały uwalnianiu w początkowym okresie doświadczenia. Dotyczyło to szczególnie żelaza i manganu oraz w nieco mniejszym stopniu cynku. Należy mieć na uwadze fakt, że była to kora sosnowa względnie świeża, a więc zawierająca na ogół dobrze rozpuszczalne związki typu garbniki, terpeny itp., które mogą być stosunkowo łatwo z niej usuwane. Poza tym pewną rolę w ocenie

tak zawartości ogólnych, jak i form rozpuszczalnych odgrywała sama masa roślinna wprowadzona do pryzm z korą sosnową.

Na ogół w okresie dojrzewania następowało zdecydowane zmniejszenie zawartości metali w wyciągu wodnym. Może to być związane m.in. z sorpcją metali przez tworzące się substancje humusowe, jak również absorpcję przez biomasę drobnoustrojów [Garcia i in. 1995, Castaldi i in. 2006].

Kwestią dyskusyjną pozostaje wpływ efektywnych mikroorganizmów na proces kompostowania. Mupondi i in. [2006] kompostując korę sosnową z obornikiem kozim lub osadami ściekowymi stwierdzili, że efektywne mikroorganizmy nie miały wpływu na proces kompostowania. Również Vukobratović i in. [2008] po 200 dniach kompostowania nie wykazali wpływu EM na dynamikę przemian w kompostach, ale kompost z obornika owczego z udziałem EM charakteryzował się lepszą jakością. Z kolei Czeakała [2013], kompostując korę sosnową z masą roślinną bez dodatku i z dodatkiem EM nie stwierdził wpływu EM na gromadzenie azotu ogólnego w kompoście, który z kolei ujawnił się w przypadku węgla organicznego. W przeprowadzonych badaniach EM nie wykazały istotnego działania na przemiany ogólnej zawartości metali ciężkich. Jednak w przypadku frakcji wodnorozpuszczalnej wykazano ich działanie potwierdzone zwiększeniem rozpuszczalności, głównie żelaza i manganu. Problem ten wydaje się być ważny z punktu widzenia ekologicznego i dlatego wymaga dalszych badań, jak i dokładnego ustalenia warunków stosowania EM.

Wynik badań wskazują na jeszcze jeden aspekt kompostowania. Chodzi bowiem o wykorzystanie samych kompostów w nawożeniu w zależności od czasu ich dojrzewania. Jak wykazały Sądej i Namiotko [2011], w zależności od wieku kompostu zmienia się rozpuszczalność metali w glebie, a więc i ich dostępność dla roślin. Stosując kompost po jednym miesiącu kompostowania autorki stwierdziły największą rozpuszczalność cynku w porównaniu z kompostem po 3 i 6 miesięcznym okresie kompostowania. Z kolei ilości manganu rozpuszczalnego zmniejszała się w glebie wraz z wiekiem kompostu.

Kompostując korę z dodatkiem roślin należy uwzględnić konieczność dłuższego okresu kompostowania, mając na uwadze różnice w szybkości rozkładu poszczególnych składników organicznych kory, jak i roślin, co może wiązać się ze zmienną zawartością rozpuszczalnych składników kompostu.

WNIOSKI

1. Świeża masa roślin dodana do kory sosnowej sprzyjała gwałtownemu wzrostowi temperatury w kompostach, co miało wpływ na dużą dynamikę zmian ilościowych, głównie rozpuszczalnych w wodzie form metali ciężkich.
2. Stwierdzono, że przy braku jednoznacznego kierunku zmian w ogólnych zawartościach metali ciężkich w okresie kompostowania, w kompostach dojrzałych stwierdzono straty żelaza, cynku i miedzi.

3. Efektywne mikroorganizmy nie miały istotnego wpływu na ogólną zawartość manganu, cynku i miedzi w kompostach dojrzałych, ale sprzyjały gromadzeniu żelaza.
4. Rozpuszczalność poszczególnych metali ciężkich była zróżnicowana zależnie od pierwiastka, ale na ogół z czasem kompostowania następowało zmniejszenie ich ilości w wyciągu wodnym.
5. Zawartość analizowanych pierwiastków w wyciągu wodnym dojrzałych kompostów wykazała dużą zmienność. Dodatek masy roślinnej do kory sosnowej skutkowało dużym zmniejszeniem rozpuszczalności miedzi i manganu, ale powodowało zwiększenie rozpuszczalności żelaza.
6. W dniu rozpoczęcia doświadczenia stwierdzono największy udział form rozpuszczalnych w stosunku do ogólnej zawartości miedzi we wszystkich kompostach, a cynk i mangan w kompoście z samej kory sosnowej. W kompostach dojrzałych natomiast rozpuszczalność ta zmniejszała się następująco: $Zn > Cu > Mn > Fe$.
7. Efektywne mikroorganizmy najsilniej zmniejszały udział rozpuszczalnych form cynku w kompostach dojrzałych, a ich wpływ na pozostałe metale był niewielki.

Podziękowania

Artykuł został przygotowany w ramach realizacji projektu badawczego NCN Nr 3055/B/P01/20112/40.

PIŚMIENNICTWO

1. Baslar S., Dogan Y., Durkan N., Bag H. 2009. Biomonitoring of zinc and manganese in bark of Turkish red pine of western Anatolia. *J. Environ. Biol.*, 30(5): 831-834.
2. Castaldi P., Garau G., Melis P. 2004. Influence of compost from sea weeds on heavy metal dynamics in the soil-plant system. *Fresen. Environ. Bull.*, 13(11b): 1322-1328.
3. Castaldi P., Santona L., Melis P. 2006. Evolution of heavy metals mobility during municipal solid waste composting. *Fresen. Environ. Bull.*, 15(9b): 1133-1140.
4. Czekala J. 2010. Changes of Cadmium, Nickel and Lead Chemical Bonds in a Sewage Sludge-Based Compost. *Ecol. Chem. Eng.*, 17(8): 899-905.
5. Czekala J. 2012. Zmiany zawartości wybranych parametrów zachodzące podczas kompostowania kory sosnowej z roślinami. *J. Research Applic. Agric. Engin.*, 57(3): 41-46.
6. Czekala J. 2012. Total chromium and nickel contents and soluble forms on these metals in composts. *Ecol. Chem. Eng. A*, 19(4-5): 395-402.
7. Czekala J. 2013. Dynamika przemian związków węgla i azotu w procesie kompostowania kory sosnowej. *J. Research Applic. Agric. Engin.*, 58(3): 81-85.
8. Garcia C., Moreno J.L., Hernfindez T., Costa F. 1995. Effect of composting on sewage sludges contaminated with heavy metals. *Bioresource Technol.*, 53: 13-19.
9. Hellebrand H. J. 1998. Emission of nitrous oxide and other trace gases during composting of grass and green waste. *J. Agric. Eng Res.*, 69: 365-375.

10. Hsu J.H., Lo S.L. 1999. Recycling of separated pig manure: characterization of maturity and chemical fractionation of elements during composting. *Wat. Sci. Tech.*, 40(1): 121-127.
11. Jakubus M., Czekala J. 2010. Chromium and nickel speciation during composting process of different biosolids. *Fresen. Environ. Bull.*, 19(2a): 289-299.
12. Janowicz L. 2006. Biomasa w Polsce. *Energetyka*, 6: 601-604.
13. Jenkins J. 2005. *The human manure handbook. A guide to composting human manure.* Chelsea Green Publishing, 259 s.
14. Leita L., De Nobili M. 1991. Water-soluble fractions of heavy metal during composting of municipal solid waste. *J. Environ. Qual.*, 22: 857-863.
15. Mupondi L.T., Mkeni P.N.S., Brutsch M.O. 2006. Evaluation of pine bark or pine bark with goat manure or sewage sludge cocomposts as growing media for vegetable seedlings. *Compost Sci. Util.*, 14(4): 238-243.
16. Paré T., Dinel H., Schnitzer M., Dumonet S. 1999. Extractability of trace metals during co-composting of biosolids and municipal solid wastes. *Biol. Fert. Soils*, 29: 31-37.
17. Sądej W., Namiotko A. 2011. Content of copper, zinc and manganese in soil fertilized with municipal solid waste composts. *Ecol. Chem. Eng. A*, 18(9-10): 1327-1338.
18. Sing J., Kalamadhad A.S. 2013. Assessment of bioavailability and leachability of heavy metals during rotary drum composting of green waste (*Water hyacinth*). *Ecol. Eng.*, 52: 59-69.
19. Smith S.R. 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ. Int.*, 35: 142-156.
20. Trois C., Polster A. 2007. Effective pine bark composting with the Dome Aeration Technology. *Waste Manage.*, 27: 96-105.
21. Tuomela M., Vikman M., Hatakka A., Itävaara M. 2000. Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technol.*, 72: 169-183.
22. Vahdat E., Nourbakhsh F., Basiri M. 2011. Lignin content of range plant residues controls N mineralization in soil. *Eur. J. Soil Biol.*, 47: 243-246.
23. Vukobratović M., Lončarić Z., Vukobratović Ž., Lončarić R., Čivić H. 2008. Composting of wheat straw by using sheep manure and effective microorganisms. *Agronomski Glasnik*, 4: 365-376.