Waldemar SPYCHALSKI, Stanisław DRZYMAŁA
Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gruntów
ul. Szydłowska 50; 60-656 Poznań
e-mail: spychal@au.poznan.pl

IMPACT OF THE 'EKOLATOR' PREPARATION ON THE SOME SOIL PROPERTIES AND CHEMICAL COMPOSITION OF SOIL SOLUTIONS IN THE EMISSION ZONE OF THE GŁOGÓW COPPER FOUNDRY

Summary

The soil solution is the most dynamic part in the three-phase soil system; its there that the majority of chemical reactions takes place. It plays a major role in plant nutrition, elemental circulation and ecosystem contamination. The composition of the soil solution is particularly important in soils subject to strong influence of anthropo-pressure, frequently contaminated. Contaminated soils are exposed to land reclamation processes which involve, primarily, regulation of their reaction and increase of their humus content. One of the preparations used to increase soil humus content is Ekolator ll manufactured by the Agroimpuls Company in Swarzędz on the basis of brown coal (50% v/v) and bio-fabric (50% v/v). According to producer Ekolator II contains: 70-90% of dry mass, 36-55% of organic matter and N (as NH_4^+ and NO_3^-) 200-400, Ca 1500-2000, Mg 500-700 and S-SO_4 80-300 mg/dm^3. Preparation used in experiment contained 19% of organic C and showed pH $_{(KCl)}$ 7.4-7.5. The objective of the performed investigations was to determine the basic soil properties and chemical composition of soil solutions in soil situated within the zone of emissions from the Głogów Copper Foundry following the application of the above-mentioned preparation. The experiment was established on five different production fields. On each of these fields, two 0.5 ha plots were marked out: a control (non-treated) plot and experimental plot on which the above-mentioned preparation (Ekolator ll) in the quantity of 130 t/ha was applied. The preparation was introduced into the soil in April 2005 during ploughing and soil samples for laboratory analysis were collected in the autumn of 2007 after harvest. In the collected profile and surface (composite) samples taken at the depths of 0-30, 30-60 and 60-90 cm, the following parameters were determined: texture, pH, total content of C, N, S, sorption capacities. In addition, using the negative pressure method, soil solution from "soil paste" was isolated and the concentrations of basic cations and anions such as: Ca^{+2}, Mg^{+2}, Na^+, K^+, NH_4^+, NO_3^-, Cl^- , PO_4^{-3}, as well as some heavy metals (Cu and Zn) were determined. According to PTG, from the point of view of their texture, the examined soils belong to silty groups. The inclusion of the Ekolator preparation resulted in the increase of the pH value by about one unit and very distinct increase of organic carbon. Following the application of Ekolator, the soil solution was characterized by higher electrolyte conductivity, increased content of sodium and calcium and decreased concentrations of phosphates, nitrates and such heavy metals as Cu and Zn.

WPŁYW PREPARATU „EKOLATOR" NA SKŁAD CHEMICZNY GLEB I ROZTWORÓW GLEBOWYCH W STREFIE EMISYJNEGO ODDZIAŁYWANIA HUTY MIEDZI GŁOGÓW

Streszczenie

W pracy przedstawiono wpływ preparatu Ekolator II na podstawowe właściwości fizyczne i chemiczne gleb będących w strefie emisyjnego oddziaływania Huty Miedzi Głogów. Zastosowany preparat wpłynął na wzrost ogólnej zawartości węgla, azotu i siarki oraz wpłynął korzystnie na zwiększenie pojemności sorpcyjnej, stwierdzono również przyrost wartości pH. Po zastosowaniu Ekolatora II roztwór glebowy uzyskany z pasty nasyconej charakteryzował się wyższym przewodnictwem elektrolitycznym, zwiększoną zawartością jonów sodu, wapnia, magnezu oraz chlorków. W porównaniu z kontrolą zmniejszeniu uległa koncentracja azotanów, fosforanów i metali ciężkich.

1. Wstęp

Roztwór glebowy jest najbardziej dynamiczną częścią w trójfazowym układzie gleby, w nim zachodzi większość reakcji chemicznych [3, 15]. Szczególnie ważny jest jego skład w glebach będących pod silnym wpływem antropopresji, niejednokrotnie w różnym stopniu zanieczyszczonych. Gleby skażone poddaje się procesom rekultywacyjnym polegającym w głównej mierze na regulacji odczynu i zwiększeniu próchniczności gleby [2, 5, 7, 10, 14]. Jednym z preparatów (polepszaczy), służącym do tego celu jest Ekolator II, produkowany przez firmę Agroimpuls w Swarzędzu na bazie wyselekcjonowanych produktów odpadowych, takich jak: węgiel brunatny (50% v/v) oraz biowłóknina (50% v/v). Według producenta polepszacz zawiera: 70-90% suchej masy, 35-55% substancji organicznej oraz N (jako NH_4^+ i NO_3^-) 200-400, Ca 1500-2000, Mg 500-700 i S-SO_4 80-300 mg·dm^{-3}. Preparat zastosowany do doświadczeń wykazywał pH_{KCl} w zakresie 7,4-7,5 i zawierał około 19% C organicznego.

Celem pracy było określenie wpływu zastosowanego preparatu głównie na skład chemiczny roztworów glebowych w glebach będących w strefie emisyjnego oddziaływania Huty miedzi Głogów oraz na ich podstawowe właściwości.

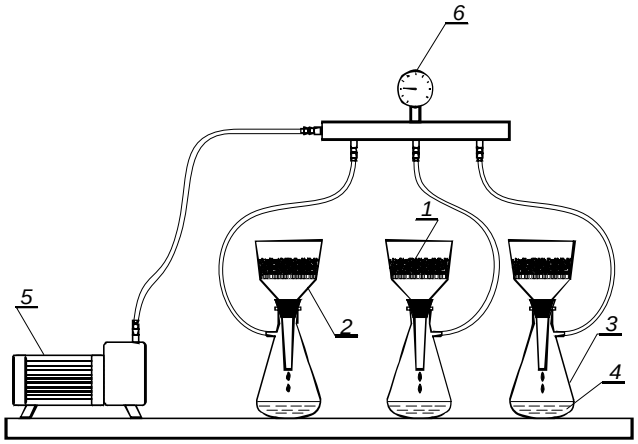
2. Materiał i metody

Doświadczenie założono na trzech różnych polach produkcyjnych znajdujących się w zasięgu emisyjnego oddziaływania Huty Miedzi Głogów. Całkowita zawartość miedzi wynosiła 136,5 mg·kg^{-1}, natomiast cynku 59,9 mg·kg^{-1}. Na każdym z pól wydzielono obszar nie traktowany (kontrolny) oraz doświadczalny (o powierzchni 0,5 ha), na któ-

rym zastosowano Ekolator II w dawce 90 i 130 t/ha. Preparat wprowadzono do gleby poprzez orkę w kwietniu 2005 roku, natomiast próbki gleb do analiz laboratoryjnych pobrano jesienią po zbiorze roślin w 2007.

W próbkach profilowych i powierzchniowych (złożonych) pobranych z głębokości 0-30 cm - odpowiadającej miąższości poziomu Ap, 30-60 cm oraz 60-90 cm oznaczono: uziarnienie, pH, całkowitą zawartość C, N, S przy pomocy aparatu do analizy elementarnej Vario Max, sumę kationów zasadowych w roztworze 1mol·dm^{-3} CH_3COOH o pH 7,0 [12].

Roztwór glebowy uzyskano po dodaniu do próbek o naturalnej wilgotności takiej ilości wody, aż otrzymano tzw. glebową pastę nasyconą [15], z której metodą podciśnieniową odsysano roztwór (rys. 1).



Rys. 1. Schemat pozyskiwania roztworu glebowego z pasty nasyconej. 1 – nasycona pasta glebowa; 2 – lejek Büchnera; 3 – kolby stożkowe; 4 – roztwór glebowy; 5 – pompa próżniowa; 6 – manometr

Fig. 1. The system used to obtain soil water from the saturated paste. 1 – saturated paste of soil; 2 – Büchner funnel; 3 – glass vessel; 4 – soil solution; 5 – vacuum pump; 6 – manometer

W tak uzyskanym roztworze oznaczono stężenie podstawowych kationów i anionów, takich jak: Ca^{+2}, Na^{+}, K^{+} – metodą emisyjnej spektrometrii atomowej (ESA), natomiast Mg^{+2} i wybrane metale ciężkie (Cu i Zn) – metodą ASA na aparacie Varian 220FS, NH_4^{+}, NO_3^{-} i PO_4^{-3} – kolorymetrycznie oraz Cl^{-} – miareczkowo z $AgNO_3$ w obecności chromianu potasu jako wskaźnika.

3. Wyniki i dyskusja

Badane gleby pod względem składu granulometrycznego klasyfikowane według dotychczasowego podziału PTG (obowiązującego do 2008 roku) należą do utworów pyłowych zwykłych bądź ilastych. Natomiast według nowego podziału obowiązującego od 2008 roku (PTG 2008) zakwalifikowano je do utworów pyłowych gliniastych lub ilastych (tab. 1). Zawartość frakcji koloidalnej – najbardziej aktywnej z fizykochemicznego punktu widzenia - była zróżnicowana i mieściła się w przedziale od 50 do 150 g ·kg^{-1}. Odczyn próbek glebowych pobranych z poletka kontrolnego wynosił pH_{H2O}7,09 i pH_{KCl} 6,58. Dodatek preparatu Ekolator II w ilości 90 t ·ha^{-1} spowodował wzrost pH w wierzchnim poziomie do wartości 7,59 pH_{H2O} i 7,34 pH_{KCl}. Zwiększenie dawki preparatu do 130 t ·ha^{-1} spowodowało dalszy wzrost pH odpowiednio do 7,76 oraz 7,71 (tab. 2). Maciejewska w swoich badaniach [5] oraz Maciejewska i Kwiatkowska [8, 9] stwierdziły zmiany aczkolwiek nie tak wyraźne, przy czym autorki stosowały czysty węgiel brunatny. Dodatek preparatu Ekolator II wpłynął na wzrost zawartości węgla organicznego o około 12 g ·kg^{-1} po zastosowaniu dawki 90 t·ha^{-1} i o 18 g·kg^{-1} przy dawce 130 t·ha^{-1} (tab. 2). Zaobserwowano również nieznaczny wzrost zawartości azotu ogólnego z 1,22 g ·kg^{-1} na kontroli do 1,38 na poletkach po zastosowaniu preparatu. Stwierdzono również rozszerzenie stosunku C:N z wartości 10,5:1 na kontroli do 17,9:1 i 22,8:1 odpowiednio przy dawkach 90 i 130 t ·ha^{-1}. Na poletkach po zastosowaniu Ekolatora nastąpił wzrost zawartości siarki ogólnej z poziomu 0,19 g ·kg^{-1} (kontrola) do 0,55 g ·kg^{-1} przy dawce 90 t ·ha^{-1} i 0,87 g ·kg^{-1} przy dawce 130 t ·ha^{-1}.

Zastosowany w doświadczeniu preparat korzystnie wpłynął na zawartość wymiennych kationów zasadowych, których suma wzrosła w zależności od zastosowanej dawki preparatu od 7,1 do 14,6 cmol $^{+}$· kg^{-1}. Wyniki te potwierdzają wcześniej prowadzone badania dotyczące właściwości sorpcyjnych preparatów otrzymanych z węgla brunatnego [7, 10]. W pojemności sorpcyjnej wyraźnie wzrosła zawartość wapnia oraz magnezu (tab. 3).

Tab. 1. Skład granulometryczny badanych gleb
Table 1. Granulometric composition of soil

Nr profilu *Profile No*	Głębokość *Soil layer* cm	Dawka *Dose* t·ha^{-1}	PTG-1956			PTG 2008		
			piasek *sand* 2-0,1 mm	pył *silt* 0,1-0,02 mm	cz. spł *clay* <0,02 mm	piasek *sand* 2-0,05 mm	pył *silt* 0,05-0,002 mm	ił *clay* <0,002 mm
1	0-30	„0”	21	46	33	33	57	10
	30-60		14	47	39	17	68	15
	60-90		23	57	20	41	53	6
2	0-30	90	15	71	14	25	70	5
	30-60		17	53	30	30	60	10
	60-90		20	50	30	34	53	13
3	0-30	130	24	46	30	37	55	8
	30-60		25	40	35	28	59	13
	60-90		18	55	27	32	58	10

Tab. 2. Odczyn (pH) oraz ogólna zawartość w węgla azotu i siarki oraz stosunek C:N w poziomach Ap
Table 2. pH values, total content of carbon, nitrogen, sulfur and ratio of C: N in Ap horizons

Nr profilu *Profile No*	Dawka *Dose* t ·ha^{-1}	pH		C	N	S	C:N
		H_2O	1mol·dm^{-3} KCl	g·kg^{-1}			
1	„0”	7,09	6,58	12,76	1,22	0,19	10,5
2	90	7,58	7,34	24,00	1,38	0,55	17,9
3	130	7,76	7,71	30,57	1,34	0,87	21,8

Tab. 3. Zawartość wymiennych kationów zasadowych w poziomach Ap
Table 3. Content of basic exchangeable cations, in Ap horizons

Nr Profilu *Profile No*	Dawka *Dose* t·ha^{-1}	Ca^{+2}	$Mg+^{2}$	Na^{+}	K^{+}	S TEB
		cmol$^{(+)}$·kg^{-1}				
1	„0”	9,68	1,45	0,10	0,42	11,65
2	90	13,51	4,49	0,15	0,55	18,70
3	130	21,02	4,67	0,25	0,34	26,28

Tab. 4. Stężenie kationów w roztworze glebowym (mg·dm^{-3})
Table 4. Concentration of cations in soil solution (mg · dm^{-3})

Nr profilu *Profile No*	Dawka *Dose t·ha^{-1}*	Głębokość *Depth (cm)*	Na^{+}	K^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	NH_4^{+}	Cu^{+2}	Zn^{+2}
1	„0”	0-30	8,81	9,2	86,6	16,22	1,21	0,102	0,016
		30-60	17,72	0,69	141,6	15,32	0,94	0,015	0,021
		60-90	18,20	0 ,22	98,2	12,33	1,02	0,012	0,038
2	90	0-30	38,48	10,39	250,6	22,33	0,94	0,054	0,011
		30-60	20,20	0,42	125,75	15,31	5,13	0,013	0,015
		60-90	19,63	0,50	140,9	10,12	1,39	0,08	0,032
3	130	0-30	46,48	6,48	191,1	25,14	0,85	0,038	0,017
		30-60	12,10	0,30	94,48	16,11	0,85	0,027	0,022
		60-90	15,10	0,39	88,3	12,54	0,35	0,011	0,051

Tab. 5. Przewodnictwo elektrolityczne i stężenie anionów w roztworze glebowym (mg·dm^{-3})
Table 5. Electrical conductivity (EC) and concentration of anions in soil solution (mg·dm^{-3})

Nr profilu *Profile No*	Dawka *Dose* t·ha^{-1}	Głębokość *Depth* (cm)	EC µS·cm^{-1}	pH	Cl^{-}	$N\text{-}NO_3^{--}$	$P\text{-}PO_4^{-3}$
1	„0”	0-30	567,3	7,15	79,88	34,79	4,05
		30-60	881,0	7,24	142,00	18,59	0,17
		60-90	725,0	7,35	146,44	8,11	0,21
2	90	0-30	1860,0	7,76	185,25	0,54	0,39
		30-60	945,0	7,22	128,69	4,51	0,27
		60-90	921,7	7,19	164,12	0,89	0,22
3	130	0-30	1527,1	7,72	195,25	0,75	0,30
		30-60	879,7	7,30	62,134	1,12	0,32
		60-90	725,1	7,15	144,38	0,66	0,18

Zastosowany preparat Ekolator II wpłynął, podobnie jak na wcześniej omówione właściwości chemiczne gleb, także na skład chemiczny roztworów glebowych. Wapń, magnez potas i sód to główne pierwiastki zasadowe, które w sposób istotny wpływają na kształtowanie odczynu gleby. Odczyn analizowanych roztworów glebowych wyrażony w jednostkach pH był prawie analogiczny jak pH mierzone w H_2O według procedury powszechnie stosowanej w gleboznawstwie (stosunek – gleba woda jak 1:2,5). Jego wartości charakteryzowały się małym zróżnicowaniem i wahały się w przedziale pH od 7,15 do 7,76. Przewodnictwo elektrolityczne, które jest miarą stężenia jonów, było większe w roztworach glebowych pozyskanych z wierzchnich poziomów po zastosowaniu polepszacza w porównaniu z odpowiadającym im roztworem pozyskanym z poletka kontrolnego. Po zastosowaniu preparatu Ekolator II największe zróżnicowanie i zmiany stężenia analizowanych jonów badanych roztworów glebowych w wierzchnich poziomach zaobserwowano w przypadku sodu, wapnia, magnezu chlorków, azotanów oraz fosforanów. Ilość sodu w poziomach próchnicznych wzrosła z wartości 8,8 mg·dm^{-3} do 46,5 mg·dm^{-3}, a więc prawie sześciokrotnie, natomiast zawartość wapnia od 2- do 3-krotnie (tab. 4). Zawartość magnezu, podobnie jak sodu i wapnia, uległa również zwiększeniu, aczkolwiek nie w takim stopniu. Koncentracje potasu i jonu amonowego były największe w wierzchnich poziomach i nie uległy znacznym zmianom pod wpływem zastosowanego polepszacza. Wraz z głębokością badanych

warstw gleby ich ilość z reguły malała. Z ekologicznego punktu widzenia zastosowanie preparatu Ekolator II przyczyniło się do zmniejszenia stężenia miedzi w roztworze glebowym. Jej zawartość w roztworze pozyskanym z poletka kontrolnego wynosiła 0,10 $mg \cdot dm^{-3}$, po zastosowaniu dawki 90 ton spadła o 50% - wynosiła 0,054 $mg \cdot dm^{-3}$, a przy dawce 130 – zaledwie 0,038 $mg \cdot dm^{-3}$. Tak stosunkowo znaczny spadek mobilności miedzi wynika z jej dużego powinowactwa w stosunku do materii organicznej [1, 2, 3]. W przypadku cynku nie stwierdzono wpływu zastosowanego preparatu na jego ilość w roztworze glebowym. Analizowane gleby nie zawierają znacznych ilości tego metalu ciężkiego oraz nie jest on w takim stopniu jak Cu wiązany z materią organiczną.

Koncentracja jonów chlorkowych w analizowanych roztworach glebowych była na dość wysokim poziomie zarówno w wierzchnich poziomach, jak i niżej leżących, co wynika z ich bardzo słabej sorpcji i dużej mobilności oraz podatności na wymywanie. Dodatek preparatu Ekolator przyczynił się do wzrostu koncentracji tego anionu, przykładowo jego zawartość na poletku kontrolnym w wierzchnim poziome wynosiła około 80 $mg \cdot dm^{-3}$, natomiast na obiektach nawożonych wzrosła do 185 i 195 $mg \cdot dm^{-3}$. Zawartość azotu azotanowego była najwyższa w wierzchnim poziomie na poletku kontrolnym i wynosiła prawie 35 $mg \cdot dm^{-3}$, po czym jego ilość malała w głąb profilu. Po zastosowaniu omawianego preparatu stężenie azotanów w analizowanych roztworach glebowych uległo znacznemu zmniejszeniu. Wynikać to może ze znacznej jego immobilizacji przez mikroorganizmy glebowe biorące udział w rozkładzie dostarczonej materii organicznej (o stosunkowo szerokim stosunku węgla do azotu) po dodaniu preparatu do gleby. Podobną tendencję zaobserwowano w przypadku jonu fosforanowego, gdzie również największe jego stężenie stwierdzono na obiekcie kontrolnym 4,05 mg $P\text{-}PO_4^{-3} \cdot dm^{-3}$, a po zastosowaniu preparatu Ekolator jego ilość radykalnie spadła do około 0,4 i 0,3 $mg \cdot dm^{-3}$. Zjawisko to można tłumaczyć wzrostem pH i ilością wolnych jonów wapnia, które to powodują zmniejszenie jego rozpuszczalności poprzez sorpcję chemiczną.

4. Wnioski

1. Dodatek preparatu Ekolator II korzystnie wpływał na właściwości chemiczne analizowanych gleb, a w szczególności:
- powodował zmiany odczynu gleby;
- przyczynia się do wzrostu całkowitej zawartości węgla, azotu i siarki;
- zwiększał pojemność sorpcyjną w stosunku do kationów zasadowych;
- zmniejszał ilość metali ciężkich w roztworze glebowym;

2. Po zastosowaniu Ekolatora II roztwór glebowy charakteryzował się wyższym przewodnictwem elektrolitycznym, zwiększoną zawartością sodu, wapnia i chlorków, oraz mniejszą koncentracją fosforanów, azotanów i metali ciężkich, takich jak: Cu i Zn.

3. W przypadku jonów amonowych nie zaobserwowano jednoznacznego powiązania ich stężenia z zastosowanym preparatem.

5. Literatura

[1] Andrzejewski M., Doręgowska M.: Kompleksy próchnicy z metalami ciężkimi jako ochrona przed skażeniem gleby. Rocz. Gleb., 1986, t. 37, nr 2-3, s. 323-332.

[2] Baran S., Martyn W., Flis-Bujak B., Pietrasik W.: Problemy rekultywacji gleb zanieczyszczonych przez metale ciężkie. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1995, 418, s. 697-702.

[3] Łabętowicz J., Rutkowska B.: Zmienność stężenia mikroelementów w roztworze glebowym warunkach trwałego doświadczenia nawozowego. Zeszyty Probl. Postępów Nauk Rolniczych, 2000, s. 113-119.

[4] Maciejewska A.: Kierunki dalszych badań nad wykorzystaniem węgla brunatnego w rolnictwie i ochronie środowiska. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 1998, 455, s. 223-232.

[5] Maciejewska A.: Węgiel brunatny jako źródło substancji organicznej i jego wpływ na właściwości gleb. Wyd. PWN, Warszawa, 1998.

[6] Maciejewska A.: Problematyka rekultywacji gleb zanieczyszczonych metalami ciężkimi w świetle literatury. „Obieg pierwiastków w przyrodzie". Monografia tom II. Dział wydawnictw IOŚ, 2003, s. 539-550.

[7] Maciejewska A., Kwiatkowska J.: Niektóre właściwości chemiczne gleby oraz jej zdolności buforowe po zastosowaniu nawozu organiczno-mineralnego z węgla brunatnego. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 2002, 482, s. 351-357.

[8] Maciejewska A., Kwiatkowska J.: Wykorzystanie preparatów z węgla brunatnego do zagospodarowania gruntów pogórniczych. Acta Agrophysica, 2002, 73, s. 243-250.

[9] Maciejewska A., Kwiatkowska J.: Wykorzystanie węgla brunatnego do użyźniania gleb. Zeszyty Probl. Post. Nauk Rol., 2007, Z. 520, s. 339-343.

[10] Mazur T., Wojtas A., Mazur Z.: Rolnicza wartość nawozów organiczno-mineralnych produkowanych na bazie węgla brunatnego. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol., 1998, 455, s.141-147.

[11] Mocek A.: Możliwości racjonalnego zagospodarowania gleb chemicznie skażonych w przemysłowych strefach ochrony sanitarnej. Rocz. AR w Poznaniu, 1989, z. 185.

[12] Mocek A., Drzymała S., Maszner P.: Geneza, analiza i klasyfikacja gleb. Wyd. Akademii Rolniczej, Poznań, 2004.

[13] Smal H.: Właściwości chemiczne roztworów glebowych gleb lekkich i ich zmiany pod wpływem nawożenia. Wyd. Akademii Rolniczej, Lublin, 1999.

[14] Spychalski W., Drzymała S., Rosada J.: Influence of the preparation Ekolator II on C, Pb and Zn mobility in soils subjected to the Głogów smelter activity. Chemistry for Agriculture, 2006, Vol. 7, s. 603-611.

[15] Spychalski W., Walna B., Kurzyca I.: Chemical composition of soil solutions of poor forest soils in the conditions of human impact - a comparison of two methods of obtaining extracts. Polish J. of Environ. Stud., 2008, vol 17, No. 3, s. 389-395.