

KSZTAŁTOWANIE SIĘ ZAWARTOŚCI KADMU, NIKLU I OŁOWIU W KORZENIACH RZODKIEWKI ODMIANY SOPEL LODU POD WPLYWEM $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

*Edward Krzywy¹, Krzysztof Pasikowski², Ewa Krzywy-Gawrońska¹,
Tomasz Mikołajczak¹*

¹ Katedra Chemii Rolnej, Akademia Rolnicza w Szczecinie

² Zakłady Chemiczne „Police” S.A. w Policach

Wstęp

W trakcie produkcji przemysłowej otrzymuje się wiele dóbr oraz różnego rodzaju odpady. W czasie wytwarzania bieli tytanowej powstaje odpad 7 hydrat siarczanu (VI) żelaza (II). Dotychczasowe badania nad możliwością rolniczego zagospodarowania tego odpadu wskazują na to, że w przeważającej większości wypadków zmniejsza on w roślinach koncentrację niektórych metali ciężkich a zwłaszcza kadmu, niklu i ołowiu. Odpad ten też zwiększał koncentrację azotu, siarki i żelaza w badanych roślinach [KRZYWY i in. 1997, 1998]. Z badań GĘBSKIEGO i SOMMERA [1997] wynika, że duże ilości siarczanów w roztworze glebowym mogą prowadzić do wytrącenia ołowiu w formie PbSO_4 (nie przyswajalny dla roślin). Ponadto GĘBSKI i MERCIK [1997] uważają, że ograniczenie ruchliwości metali ciężkich w glebach lekkich wzrasta pod wpływem stosowania soli siarczanowych.

Podjęte badania miały na celu określenie oddziaływania 7 hydratu siarczanu (VI) żelaza (II) stosowanego na tle wieloskładnikowych nawozów mineralnych (polifoska 8 i polimag 306) bez dodatku i z dodatkiem preparatu zawierającego metale ciężkie (Cd, Ni i Pb) na koncentrację kadmu, niklu i ołowiu w korzeniach rzodkiewki odmiany Sopol Lodu.

Metody badań

Realizując założony cel badań w latach 1998–1999 przeprowadzono doświadczenie wazonowe. Do badań użyto glebę o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego. Gleba ta charakteryzowała się pH 6,5 (w roztworze KCl o stężeniu 1 mol·dm⁻³); zawartością form ogólnych: N – 0,05%, P₂O₅ – 0,13%, K₂O – 0,10%, Cd – 1,20 mg·kg⁻¹, Ni – 9,10 mg·kg⁻¹ i Pb 19,50 mg·kg⁻¹, średnią zawartością form przyswajalnych fosforu i potasu, niską zawartością magnezu. Ponadto gleba ta zawierała bardzo mało form ogólnych siarki i żelaza.

Użyty do badań 7 hydrat siarczanu (VI) żelaza (II) zawierał w swoim składzie 20,96% Fe, 11,80% S, 0,16% Mg, 13,3 mg Zn·kg⁻¹, 8,98 mg Pb·kg⁻¹, 1,42 mg Cu·kg⁻¹ oraz 1,34 mg Cd·kg⁻¹. pH tego odpadu wynosiło 3,5 i był on w 95% roz-

puszczalny w wodzie.

Doświadczenie wazonowe założono w czterech seriach: nawozy wieloskładnikowe bez i z dodatkiem $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, nawozy wieloskładnikowe z dodatkiem preparatu zawierającego metale ciężkie (Cd, Ni i Pb) bez i z dodatkiem $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Wysokość dawek nawozów wieloskładnikowych ustalono na dwóch poziomach. Poziom pierwszy wynosił $600 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ polifoski 8 i $800 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$ polimagu 306. Poziom drugi tych nawozów był podwojeniem dawki z pierwszego poziomu. Ze względu na to, że dawka azotu z nawozów wieloskładnikowych nie pokrywała zapotrzebowania roślin, dodatkowo ten składnik wprowadzono do gleby w formie roztworu mocznika w takiej ilości ażeby stosunek $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$ wynosił 1 : 1 : 1. Roztwór mocznika w jednakowej ilości wprowadzono do gleby w poziomie I-szym i w II-gim pod plon przed siewem roślin.

7 hydrat siarczanu (VI) żelaza (II) stosowano w roztworze w dawce odpowiadającej $60 \text{ kg} \cdot \text{ha}^{-1}$. Wodny roztwór zawierający metale ciężkie stosowano w dawce 5 mg kadmu, 25 mg niklu i 50 mg ołowiu na 1 kg s.m. gleby.

Wyniki

Uzyskane wyniki zestawiono w tabelach 1, 2 i 3. Tabela 1 zawiera średnią roczną wysokość plonów s.m. korzeni rzodkiewki odmiany Sopol Lodu (dane obliczono na podstawie plonów z lat 1998–1999), oraz średnie roczne zawartości kadmu, niklu i ołowiu w testowej roślinie (dane obliczono na podstawie średnich ważonych rocznych zawartości tych pierwiastków). W tabeli 2 przedstawiono dane dotyczące wzrostu bądź obniżenia plonów s.m. korzeni rzodkiewki uzyskane pod wpływem 7 hydratu siarczanu (VI) żelaza (II). Tabela 3 zawiera dane wskazujące na oddziaływanie $\text{Fe SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ na koncentrację kadmu, niklu i ołowiu w badanych roślinach.

Porównując działanie poszczególnych nawozów mineralnych oraz wysokość ich dawek można stwierdzić, że istotnie wyższe plony korzeni rzodkiewki uzyskano tylko pod wpływem I-szego poziomu nawożenia polimagem 306 w porównaniu z polifoską 8.

Preparat zawierający metale ciężkie (Cd, Ni i Pb) stosowany na tle nawozów mineralnych we wszystkich wariantach doświadczenia obniżył średni plon s.m. korzeni rzodkiewki.

Stosowanie 7 hydratu siarczanu (VI) żelaza (II) w przeważającej większości wariantów doświadczenia nie miało wpływu na udokumentowany wzrost bądź obniżenie plonów testowanej rośliny. Najwyższy efekt działania $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ uzyskano stosując go na tle wariantu kontrolnego oraz na tle II-go poziomu nawożenia polimagem 306 z dodatkiem metali ciężkich (tab. 2).

Koncentracja kadmu, niklu i ołowiu w korzeniach rzodkiewki w wariantach doświadczenia bez dodatku preparatu zawierającego metale ciężkie mieściła się w granicach podanych przez literaturę [CURYŁO 1997; FILIPEK 1999; KABATA-PENDIAS, PENDIAS 1993]. Rozpatrując szczegółowo oddziaływanie nawozów wieloskładnikowych można stwierdzić, że we wszystkich wariantach doświadczenia wyraźnie podniosły one koncentrację kadmu i ołowiu w roślinie testowej. Koncentracja niklu w korzeniach rzodkiewki dość wyraźnie wzrosła w stosunku do wariantu kontrolnego dopiero pod wpływem podwojenia dawki nawozów wieloskładnikowych (tab. 1).

Tabela 1; Table 1

Średni roczny plon korzeni rzodkiewki odmiany Sopel Lodu w g na wazon oraz średnia ważona roczna zawartość w nich kadmu, niklu i ołowiu w mg·kg⁻¹ s.m. (dane z lat 1998–1999)

Mean annual yield of small radish roots Sopel Lodu cv. (g per pot) and annual weighted mean root contents of cadmium, nickel, and lead (mg kg⁻¹ DM) (data for 1998–1999)

Warianty nawozowe Fertilizing treatments	Średni plon s.m. (g na wazon) z 2 lat badań Mean yield of dry matter (g per pot) for 2 years of study	Średnia z 2 lat zawartość metali ciężkich (mg·kg ⁻¹ s.m.) Mean content of heavy metals (mg·kg ⁻¹ DM) for 2 years of study		
		Cd	Ni	Pb
1. Kontrola; Control	5,89	0,11	0,74	1,61
2. Kontrola + FeSO ₄ ·7 H ₂ O Control + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	12,37	0,08	0,61	1,40
3. Kontrola + metale ciężkie; Control + heavy metals	3,70	23,81	27,87	24,32
4. Kontrola + metale ciężkie + FeSO ₄ ·7 H ₂ O; Control + heavy metals + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	3,22	22,07	26,39	19,89
5. Polifoska 8 I poziom; I level	13,30	0,16	0,75	1,81
6. Polifoska 8 I poziom + FeSO ₄ ·7 H ₂ O; I level + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	15,09	0,12	0,65	1,56
7. Polifoska 8 I poziom + metale ciężkie; I level + heavy metals	7,01	31,85	29,10	27,68
8. Polifoska 8 I poziom + metale ciężkie + FeSO ₄ ·7 H ₂ O ; I level + heavy metals + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	9,31	24,43	27,21	26,43
9. Polimag 306 I poziom; I level	16,08	0,18	0,76	2,07
10. Polimag 306 I poziom + FeSO ₄ ·7 H ₂ O; I level + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	15,68	0,16	0,69	1,82
11. Polimag 306 I poziom + metale ciężkie; I level + heavy metals	10,22	31,33	29,90	24,35
12. Polimag 306 I poziom + metale ciężkie + FeSO ₄ ·7 H ₂ O; I level + heavy metals + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	10,05	26,11	27,53	23,75
13. Polifoska 8 II poziom; II level	15,22	0,21	0,91	2,23
14. Polifoska 8 II poziom + FeSO ₄ ·7 H ₂ O; II level + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	17,36	0,13	0,79	1,76
15. Polifoska 8 II poziom + metale ciężkie; II level + heavy metals	7,88	31,75	31,57	34,46
16. Polifoska 8 II poziom + metale ciężkie + FeSO ₄ ·7 H ₂ O; II level + heavy metals + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	4,95	28,01	29,70	29,76
17. Polimag 306 II poziom; II level	15,62	0,24	0,98	2,22
18. Polimag 306 II poziom + FeSO ₄ ·7 H ₂ O; II level + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	14,76	0,16	0,81	1,93
19. Polimag 306 II poziom + metale ciężkie; II level + heavy metals	7,53	32,64	30,25	31,65
20. Polimag 306 II poziom + metale ciężkie + FeSO ₄ ·7 H ₂ O; II level + heavy metals + FeSO ₄ ·7 H ₂ O	10,66	30,22	28,85	31,98

NIR dla plonów korzeni rzodkiewki (g na wazon); LSD for yields of small radish roots (g per pot) warianty nawozowe; fertilizing treatments = 3,02
FeSO₄·7 H₂O i metale ciężkie; FeSO₄·7 H₂O and heavy metals = 3,75; interakcja; interaction = 5,48

Tabela 2; Table 2

Wpływ stosowania $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ na plonowanie
korzeni rzodkiewki odmiany Sopol Lodu (g na wazon)
Influence of $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ application on yield of radish, roots
Sopol Lodu cv. (g per pot)

Warianty nawozowe Fertilizing treatments		Działanie $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ na wyżki lub obniżki plonów s.m. korzeni rzodkiewki traw w g z wazonu Influence of $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ on increases or decrease of the yields of small radish root dry matter (g per pot)		
		na tle nawozów mineralnych compared the mineral fertilizers	na tle nawozów mineralnych i metali ciężkich compared with mineral fertilizers and heavy metals	średnie means
1.	Kontrola Control	+6,48	-0,18	+3,15
2.	Polifoska 8 I poziom; I level	+1,79	+2,30	+2,04
3.	Polimag 306 I poziom; I level	-0,47	-0,17	-0,32
4.	Polifoska 8 II poziom; II level	+2,14	-2,93	-0,39
5.	Polimag 306 II poziom; II level	-0,86	+3,13	+1,13
Średnia z wariantów doświadczenia; Mean		+1,82	+0,42	

Tabela 3; Table 3

Wpływ stosowania $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ na zawartość kadmu, niklu i ołowiu
w $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m. korzeni rzodkiewki odmiany Sopol Lodu
Influence of $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ application on the content of cadmium, nickel
and lead, in roots of radish Sopol Lodu cv. ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ DM)

Warianty nawozowe Fertilizing treatments		Kadm (Cd)		Nikiel (Ni)		Ołów (Pb)	
		na tle nawozów mineralnych compared to mineral fertilizers	na tle nawozów mineralnych i metali ciężkich compared to mineral fertilizers and heavy metals	na tle nawozów mineralnych compared with mineral fertilizers	na tle nawozów mineralnych i metali ciężkich compared to mineral fertilizers and heavy metals	na tle nawozów mineralnych compared to mineral fertilizers	na tle nawozów mineralnych i metali ciężkich compared to mineral fertilizers
1.	Kontrola; Control	- 0,03	- 1,74	- 0,13	-1,48	- 0,21	- 4,43
2.	Polifoska 8 I poziom; I level	- 0,04	- 7,42	- 0,10	-1,09	- 0,25	- 1,25
3.	Polimag 306 I poziom; I level	- 0,02	- 5,22	- 0,07	-2,37	- 0,25	- 0,60
4.	Polifoska 8 II poziom; II level	- 0,08	-3,71	- ,012	-1,87	- 0,47	- 3,70
5.	Polimag 306 II poziom; II level	- 0,08	- 2,42	- 0,17	-1,40	- 0,29	+ 0,33
Średnia z wariantów doświadczenia; Mean		- 0,05	- 4,10	- 0,12	-1,80	- 0,29	- 1,93

Wprowadzenie do gleby preparatu zawierającego metale ciężkie bardzo wyraźnie podniosło zawartość kadmu, niklu i ołowiu w korzeniach rzodkiewki. W wielu wypadkach była to koncentracja uważana przez KABATĘ-PENDIAS i PENDIAS [1993] jako toksyczna. Dotyczy to przede wszystkim zawartości w badanej roślinie kadmu i niklu (tab. 1).

Stosowanie 7 hydratu siarczanu (VI) żelaza (II) w wariantach doświadczenia zarówno bez jak i z dodatkiem metali ciężkich z jednym tylko wyjątkiem (zawartość ołowiu na tle II poziomu nawożenia polimagiem 306 z dodatkiem metali ciężkich) obniżyło koncentrację w korzeniach rzodkiewki kadmu, niklu i ołowiu (tab. 3).

Uzyskane rezultaty badań pokrywają się z badaniami KRZYWEGO i in. [1997, 1998] wskazującymi, że pod wpływem 7 hydratu siarczanu (VI) żelaza (II) obniża się koncentracja kadmu, niklu i ołowiu w badanych roślinach.

Zjawisko to do pewnego stopnia wyjaśniają badania GĘBSKIEGO i MERCIKA [1997] wskazujące, że pod wpływem soli siarczanowych następuje ograniczenie ruchliwości niektórych metali ciężkich w glebach lekkich.

Wnioski

1. Stosowanie 7 hydratu siarczanu (VI) żelaza (II) na tle nawozów mineralnych bez dodatku i z dodatkiem metali ciężkich nie wpłynęło na wysokość plonów korzeni rzodkiewki odmiany Sopol Lodu.
2. Wieloskładnikowe nawozy mineralne podniosły koncentrację kadmu i ołowiu w korzeniach rzodkiewki już przy pierwszym poziomie nawożenia, natomiast zawartość niklu wzrosła dopiero po podwojeniu dawki nawozów.
3. Wprowadzenie do gleby preparatu zawierającego metale ciężkie bardzo wyraźnie wpłynęło na wzrost koncentracji kadmu, niklu i ołowiu w testowanej roślinie.
4. Stosowanie 7 hydratu siarczanu (VI) żelaza (II) na tle nawozów wieloskładnikowych bez i z dodatkiem metali ciężkich generalnie obniżyło zawartość kadmu, niklu i ołowiu w korzeniach rzodkiewki.

Literatura

FILIPEK T. 1999. *Podstawy i skutki chemizacji agrosystemów*. Wydawnictwo AR w Lublinie: 242 ss.

CURYŁO T. 1997. *Zawartość metali ciężkich w warzywach z ogrodów działkowych w Tarnowie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 448b: 35–42.

GĘBSKI M., MERCIK S. 1997. *Akumulacja Zn, Cd, Pb w roślinach w zależności od zastosowania wapna pohutniczego, gipsu, węgla brunatnego oraz formy nawozu potasowego, obieg pierwiastków w przyrodzie*. IOŚ: 235–242.

GĘBSKI M., SOMMER K. 1997. *Wpływ formy nawozów potasowych i magnezowych na*

mobilność metali ciężkich w glebie lekkiej. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 439: 133–140.

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1993. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN Warszawa: 368 ss.

KRZYWY E., WOŁOSZYK Cz., GRZEŚKOWIAK A., GŁOWACKA A. 1997. *Wpływ nawozów wieloskładnikowych na zawartość kadmu i niklu w koniczynie czerwonej przy dwóch dawkach siarczanu (VI) żelaza (II)*. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 448 b: 157–162.

KRZYWY E., WOŁOSZYK Cz., GŁOWACKA A., KRZYWY J. 1998. *Studia nad nawozowym wykorzystaniem niektórych odpadów przemysłowych i komunalnych. Cz. I. Badania nad możliwością rolniczego wykorzystania odpadów wytwarzanych w Zakładach Chemicznych „Police” S.A.* *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* 547: 33–38.

Słowa kluczowe: 7 hydrat siarczanu (VI) żelaza (II), metale ciężkie, rzodkiewka odmiany Sopol Lodu

Streszczenie

Przeprowadzone w latach 1998–1999 doświadczenie wazonowe na glebie o składzie granulometrycznym piasku gliniastego mocnego z rzodkiewką odmiany Sopol Lodu wskazują że:

1. Stosowanie hydratu siarczanu (VI) żelaza (II) na tle nawozów mineralnych bez dodatku i z dodatkiem metali ciężkich (Cd, Ni, Pb) nie miało wpływu na kształtowanie się plonów, oraz obniżyło koncentrację kadmu, niklu i ołowiu w badanej roślinie,
2. Wprowadzenie do gleby preparatu zawierającego Cd, Ni, Pb bardzo wyraźnie wpłynęło na wzrost koncentracji w korzeniach rzodkiewki.

CONTENTS OF CADMIUM, NICKEL, AND LEAD IN ROOTS OF SMALL RADISH, SOPEL LODU CV., AS AFFECTED BY THE $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

*Edward Krzywy*¹, *Krzysztof Pasikowski*², *Ewa Krzywy-Gawrońska*¹,
*Tomasz Mikołajczak*¹

¹ Department of Agricultural Chemistry, Agricultural University, Szczecin

² The „Police” Chemical Plant, Police

Key words: $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, heavy metals, small radish Sopol Lodu cv.

Summary

A pot experiment with small radish Sopol Lodu cv. grown on loamy sand, indicated that: the application of $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ with and without addition of

heavy metals (Cd, Ni, Pb), as compared to mineral fertilization, did not influence the yield but decreased the concentrations of cadmium, nickel, and lead in investigated plant. Incorporation of a preparation containing Cd, Ni, and Pb into soil very markedly increased their concentrations in roots of small radish.

Prof. dr hab. Edward **Krzywy**
Katedra Chemii Rolnej
Akademia Rolnicza
ul. Słowackiego 17
71-434 SZCZECIN