

ZAWARTOŚĆ Pb, Cr, Cd, Ni, Fe I Al w ŻYTNIM
I ZIEMNIACZANYM WYWARZE GORZELNIANYM

STANISŁAW KALEMBASA, PAWEŁ CHROMIŃSKI

Akademia Podlaska, Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, ul. B. Prusa 14, 08-110 Siedlce

KOMUNIKAT

Key words: rye wort, potato wort, correlation coefficient.

THE CONTENT OF Pb, Cr, Cd, Ni, Fe AND Al IN RYE AND POTATO WORT

The content of dry matter (g/dm^3) and the concentration of Pb, Cr, Cd, Ni, Fe and Al (mg/kg D.M.) in rye and potato worts produced in the distillery at Mordy and Krzesk Majątek near Siedlce were determined by means of common analytical methods used in agriculture. In the rye wort the content of D.M. was $49.5 \text{ g}/\text{dm}^3$ and the values of determined elements and their ranges, specified in parenthesis, were as follows: Pb – 2.20 (1.18–4.02); Cr – 0.718 (0.590–0.801); Cd – 0.028 (0.019–0.036); Ni – 0.0 (0.0–0.0); Fe – 437 (305–581); Al – 90.7 (80.4–104). In the potato wort the content of D.M. was $60.3 \text{ g}/\text{dm}^3$ and the values of determined elements and their ranges, specified in parenthesis, were as follows: Pb – 3.33 (1.43–4.55); Cr – 0.808 (0.615–0.904); Cd – 0.279 (0.201–0.358); Ni – 0.602 (0.082–1.26); Fe – 908 (686–1283); Al – 548 (463–649).

Streszczenie

W wywarach zbożowym i ziemniaczanym pochodzących z gorzelnii w Mordach i Krzesku Majątku z okolic Siedlec oznaczono zawartość suchej masy (g/dm^3) oraz Pb, Cr, Cd, Ni, Fe, Al (mg/kg s.m.). Zawartość suchej masy i oznaczonych pierwiastków wynosiła średnio i wahała się w granicach: w wywarze zbożowym s.m. – 49,5 (39,0–71,0); Pb – 2,20 (1,18–4,02); Cr – 0,718 (0,590–0,801); Cd – 0,028 (0,019–0,036); Ni – 0,0 (0,0–0,0); Fe – 437 (305–581); Al – 90,7 (80,4–104); a w wywarze ziemniaczanym s.m. – 60,3 (42,0–79,0); Pb – 3,33 (1,43–4,55); Cr – 0,808 (0,615–0,904); Cd – 0,279 (0,201–0,358); Ni – 0,602 (0,082–1,26); Fe – 908 (686–1283); Al – 548 (463–649).

WSTĘP

W obliczu zmniejszającego się w ostatnich latach pogłowia zwierząt gospodarskich i niemożności paszowego wykorzystania wywarów, gorzelnie rolnicze borykają się z problemem nadwyżek tego odpadu. Konieczne jest poszukiwanie sposobów ich bezpiecznej utylizacji, bez szkody dla środowiska. Problem ten jest o tyle ważny, że rocznie gorzelnie w całej Polsce wytwarzają około 2,1 mln m^3 wywaru i ilość ta będzie

się zwiększała w związku z planami dodawania etanolu do paliw napędzających silniki spalinowe.

Dotychczasowe badania wskazują, że wywary mogą być stosowane jako nawóz w rolnictwie i w ten sposób utylizowane [3, 4, 6, 8]. Wartość nawozowa wywaru melasowego jest przedmiotem badań od wielu lat, natomiast niewiele jest badań dotyczących nawozowego wykorzystania wywaru żytniego i ziemniaczanego. Wywary wprowadzane do gleby muszą spełniać wszystkie normy jakie obowiązują w przypadku innych odpadów organicznych utylizowanych w ten sposób. Wniosek o dopuszczenie wywaru do przyrodniczego użytkowania musi zawierać informacje o technologii jego powstania, charakterystyce składu chemicznego, właściwościach fizycznych i biologiczno-sanitarnych. Oprócz informacji o zawartości metali ciężkich wniosek powinien podawać zawartość składników pokarmowych roślin (N, P, K, Ca, Mg), suchej masy i wartość pH [12].

Badania [1, 2, 11] wykazały, że wywary mimo małej zawartości suchej masy zawierają cenne składniki nawozowe. Brak jest ciągle analiz dotyczących zawartości w wywarach metali ciężkich oraz innych pierwiastków mogących niekorzystnie oddziaływać na glebę i metabolizm roślin, kumulować się w nich oraz prowadzić do skażenia wód gruntowych, a tym samym stwarzać zagrożenie dla ludzi i zwierząt.

Gorzelnie rolnicze znajdują się najczęściej w rejonach upraw żyta i ziemniaków, będących głównymi surowcami do produkcji spirytusu. Są to przeważnie obszary gdzie dominują gleby lekkie, często o kwaśnym odczynie, na których toksyczność dla roślin metali ciężkich i glinu jest szczególnie silna [5, 7, 10].

W ocenie wartości nawozowej wywarów konieczna jest zatem analiza nie tylko składników niezbędnych w odżywianiu roślin, ale również tych, które przekraczając pewne stężenia mogą powodować brak możliwości ich rolniczego wykorzystania.

Celem badań było określenie zawartości Pb, Cr, Cd, Ni, Fe, Al w żytnim i ziemniaczanym wywarze gorzelnianym.

MATERIAŁ I METODY

Próby wywarów do badań (po 12 każdego rodzaju) pobrano z gorzelnii w Krzesku Majątku i Mordach w okolicach Siedlec. Wywary pobierano świeże, w okresie od jesieni do wiosny, bezpośrednio po ich wytworzeniu. Wywar zbożowy powstał przy przerobieniu głównie żyta, natomiast wywar ziemniaczany z różnych odmian ziemniaków. Surowce do produkcji spirytusu kupowano od miejscowych rolników.

Z pobranych wywarów przygotowano próby średnie, w których oznaczono:

- a) w materiale świeżym zawartość suchej masy (g/dm^3), metodą suszarkową w temp. 105°C do momentu uzyskania stałej masy;
- b) w materiale suchym (po wysuszeniu w 105°C i zmieleniu) zawartość mikroskładników (Pb, Cr, Cd, Ni, Fe, Al) po uprzedniej mineralizacji badanego materiału „na sucho” w piecu muflowym w temperaturze 550°C . Następnie kwasem solnym HCl o stężeniu $6 \text{ mol}/\text{dm}^3$ potraktowano popiół surowy zawarty w tyglach i po jego rozpuszczeniu nadmiar kwasu solnego odparowano na łaźni piaskowej. Powstałe chlorki przesączono przez sączonek twardy do kolby o pojemności 100 cm^3 z 5 cm^3 10% kwasu solnego. w tak przygotowanym roztworze oznaczono wyżej wymienione mikroskładniki metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z indukcyjnie wzbudzoną plazmą (ICP-AES), aparatem firmy Perkin Elmer – Optima 3200 RL.

Istotność w średnich wartościach oznaczonego pierwiastka oceniano stosując analizę wariancji i test F – Fishera-Snedecora, a w przypadku istotnych różnic wartość $NIR_{0,05}$ wyliczono testem t – Tukey'a. Zależności między badanymi pierwiastkami określono za pomocą współczynnika korelacji prostoliniowej.

WYNIKI I DYSKUSJA

W tabeli 1 podano zawartość Pb, Cr, Cd, Ni, Fe, Al oraz suchej masy w wywarach żytnim i ziemniaczanym.

Przy ocenie zawartości metali ciężkich w wywarach porównano je do granicznych zawartości tych pierwiastków, pozwalających na rolnicze wykorzystanie osadów ściekowych [9].

Sucha masa. Obydwa wywary cechowała niska zawartość suchej masy. Wywar żytni zawierał jej średnio $49,5 \text{ g/dm}^3$ (39,0 – 71,0), a ziemniaczany średnio 60,3 (42,0 – 79,0) i wartości te nie różniły się istotnie.

Glin. Wywar żytni zawierał kilkakrotnie mniej Al niż wywar ziemniaczany i ilość tego pierwiastka kształtowała się odpowiednio na poziomie $90,7 \text{ mgkg}^{-1} \text{ s.m.}$ oraz 548 mg/kg s.m. w obydwu wywarach zawartość glinu wykazywała najniższą wartość współczynnika zmienności.

Żelazo. Zawartość Fe w wywarze ziemniaczanym wynosiła średnio 908 mg/kg s.m. , wahała się w dość szerokich granicach (686 – 1283) i była dwukrotnie wyższa niż w żytnim, zawierającym średnio 437 mg/kg s.m. (305 – 581).

Ołów. Zawartość ołowiu nie różniła się istotnie w analizowanych wywarach i cechowała się największą zmiennością spośród badanych mikroskładników. Wywar żytni zawierał średnio $2,20 \text{ mg/kg s.m.}$ ołowiu (od 1,18 do 4,02), a ziemniaczany średnio $3,33 \text{ mg/kg s.m.}$ (od 1,43 do 4,55). Poziom ten nie przekraczał dopuszczalnej granicznej ilości Pb (500 mg/kg s.m.), limitującej stosowanie osadów ściekowych do nawożenia, które podobnie jak wywary są odpadem organicznym [9].

Chrom. Zawartość Cr w poszczególnych partiach danego wywaru była na podobnym poziomie i nie różniła się istotnie pomiędzy wywarem żytnim i ziemniaczanym. Wywar żytni zawierał średnio $0,718 \text{ mg/kg s.m.}$, natomiast wywar ziemniaczany zawierał średnio $0,808 \text{ mg/kg s.m.}$ Również chrom nie może być w tym przypadku pierwiastkiem ograniczającym stosowanie wywarów jako nawozu. Dopuszczalna zawartość chromu w osadach ściekowych przeznaczonych do rekultywacji gruntów na potrzeby rolnicze i do kompostowania to 500 mg/kg s.m.

Kadm. Analiza wariancji wykazała istotną różnicę pomiędzy zawartością Cd w obydwu wywarach. Ilość kadmu w wywarze żytnim wynosi średnio $0,028 \text{ mg/kg s.m.}$ i jest kilkakrotnie niższa niż w wywarze ziemniaczanym, który zawiera średnio $0,279 \text{ mg/kg s.m.}$ Poziom zawartości kadmu w obydwu wywarach nie cechuje się dużą zmiennością. Ilość tego pierwiastka nie stwarza zagrożenia nadmiernej koncentracji Cd w glebie nawożonej wywarami. Poziom tego pierwiastka w wywarach jest wielokrotnie niższy niż zawartość maksymalna Cd (10 mg/kg s.m.) w osadach ściekowych, pozwalająca na ich nawozowe wykorzystanie.

Nikiel. Zawartość niklu w wywarze żytnim była poniżej granicy wykrywalności, natomiast w wywarze ziemniaczanym wahała się w bardzo szerokich granicach ($0,082$ – $1,26 \text{ mg/kg s.m.}$) i wynosiła średnio $0,602 \text{ mg/kg s.m.}$ w porównaniu z dopuszczalnym granicznym poziomem niklu (100 mg/kg s.m.) w osadach ściekowych przeznaczonych do rolniczego wykorzystania, wywary zawierają nieznaczną jego ilość.

Tabela 1. Zawartość Pb, Cr, Cd, Ni, Fe, Al i suchej masy w wywarach
The content of Pb, Cr, Cd, Ni, Fe, Al and dry matter in worts

Oznaczony pierwiastek Determined elements	Wywar żytni Rye wort					Wywar ziemniaczany Potato wort					NIR _{0,05} LSD _{0,05}
	Wartość średnia Mean value	Wartość minimalna Min. value	Wartość maksymalna Max. value	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Coefficient of variation	Wartość średnia Mean value	Wartość minimalna Min. value	Wartość maksymalna Max. value	Odchylenie standardowe Standard deviation	Współczynnik zmienności Coefficient of variation	
	mg/kg s.m. – mg/kg D.M.					mg/kg s.m. – mg/kg D.M.					
Pb	2,20	1,18	4,02	1,25	56,8	3,33	1,43	4,55	1,33	40,0	ni
Cr	0,718	0,590	0,801	0,094	13,1	0,808	0,615	0,904	0,131	16,2	ni
Cd	0,028	0,019	0,036	0,008	28,6	0,279	0,201	0,358	0,066	23,7	0,082
Ni	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,602	0,082	1,26	0,579	96,2	ni
Fe	437	305	581	117	26,8	908	686	1283	259	28,6	349
Al	90,7	80,4	104	10,1	11,1	548	463	649	76,2	13,9	94,2
	g/dm ³					g/dm ³					
Sucha masa dry matter	49,5	39,0	71,0	14,7	29,8	60,3	42,0	79,0	16,8	27,9	ni

ni – różnice nieistotne p = 0,05

ni – inessential differences p = 0,05

Tabela 2. Wartości współczynników korelacji dla mikrośladników i suchej masy oznaczonych w wywarach
 The value of the coefficient of correlation for the microelements and dry matter investigated in worts

	Wywar żytni Rye wort							Wywar ziemniaczany Potato wort						
	s.m.D.M.	Pb	Cr	Cd	Ni	Fe	Al	s.m.D.M.	Pb	Cr	Cd	Ni	Fe	Al
s.m.D.M.	1,0							1,0						
Pb	-0,62*	1,0						0,42	1,0					
Cr	0,39	-0,10	1,0					0,53	-0,12	1,0				
Cd	-0,10	-0,22	0,07	1,0				0,19	0,76*	-0,10	1,0			
Ni	-	-	-	-	-			-0,47	-0,22	-0,24	-0,32	1,0		
Fe	0,70*	-0,72*	0,06	-0,02	-	1,0		-0,49	-0,82*	0,29	-0,48	0,24	1,0	
Al	-0,49	-0,11	-0,30	0,17	-	0,25	1,0	0,47	0,32	-0,09	-0,07	0,16	-0,54	1,0

* – współzależności istotne dla $p < 0,05$

* – significant values $p < 0,05$

W przypadku nawozów organicznych o wartości nawozowej decyduje również wzajemny stosunek czyli tzw. współwystępowanie składników pokarmowych. Przeprowadzona analiza statystyczna wykazała istotne wzajemne zależności pomiędzy oznaczanymi składnikami co przedstawiono w tabeli 2.

Ilość suchej masy w wywarze żytnim była ujemnie skorelowana z zawartością w nim ołowiu oraz dodatnio z zawartością żelaza. w obydwu wywarach zaobserwowano istotne ujemne korelacje pomiędzy zawartością Fe i Pb.

WNIOSKI

1. Wywary żytni i ziemniaczany różniły się od siebie istotnie zawartością glinu, żelaza i kadmu.
2. Zawartość metali ciężkich w badanych wywarach była dużo niższa od wartości granicznych przyjętych dla osadów ściekowych przeznaczonych do rolniczego ich wykorzystania.
3. Poziom analizowanych pierwiastków nie jest czynnikiem limitującym rolnicze wykorzystanie wywarów.

LITERATURA

- [1] Czupryński B., G. Kłosowski, K. Kotarska, M. Wolska: *Niekonwencjonalne kierunki zagospodarowania wywarów gorzelnicznych (I)*, Przem. Ferm. i Owoc. – Warz., **1**, 20–21 (2002).
- [2] Dechnik I., M. Skowrońska: *Wpływ uciążliwych odpadów organicznych na niektóre właściwości fizykochemiczne i chemiczne gleby*, Fol. Univ. Stetin. 211 Agricultura (84), 91–94 (2000).
- [3] Gutser R., A. Amberger: *Verwertung von Schlenpe als organischer Dünger in der Landwirtschaft*, Die Branntweinwirtschaft, **129**, Heft 11, 178–180 (1989).
- [4] Kotarska K., B. Czupryński, G. Kłosowski: *Zagospodarowanie wywarów gorzelnicznych w produkcji rolnej i poza nią*, Ekologia i Technika, **6**, 168–174 (1998).
- [5] Kucharzewski A., M. Dębowski: *Odczyn i zawartość mikroelementów w glebach Polski*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **471**, 627–635 (2000).
- [6] Łabętowicz J., W. Stępień, A. Gutowska: *Porównanie wartości nawozowej trzech wywarów gorzelnianych: ziemniaczanego, żytniego i melasowego w doświadczeniach mikropoletkowych*, Fol. Univ. Stetin. 200 Agricultura (77), 213–218 (1999).
- [7] Mercik S., L. Sas: *Ujemny wpływ nadmiernego zakwaszenia gleby na rośliny*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **456**, 29–39 (1998).
- [8] Mercik S., W. Stępień: *Wartość nawozowa zagęszczonego wywaru melasowego*, Roczn. Glebozn., **43**, 1/2, 61–70 (1992).
- [9] Rozporządzenie Ministra Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 11 sierpnia 1999 r. w sprawie warunków, jakie muszą być spełnione przy wykorzystywaniu osadów ściekowych na cele nieprzemysłowe. Dz.U. Nr 72, poz. 813.
- [10] Smal H., M. Misztal, S. Ligęza, J. Stachyra: *Wpływ zakwaszenia gleby na zawartość wybranych pierwiastków śladowych w roztworze glebowym w warunkach doświadczenia laboratoryjnego*, Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., **456**, 565–571 (1998).
- [11] Stecka K., J. Milewski, R. Grzybowski, A. Miecznikowski, J. Łabętowicz: *Technologia produkcji spirytusu z surowców skrobiowych przyjazna środowisku, energooszczędna i bezodpadowa*, Przem. Spoż., **10**, 39–42 (1998).
- [12] Ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001 r. Dz. U. Nr 62, poz. 628.