

Zawartość wapnia, sodu i siarki oraz wydzielonych frakcji manganu i miedzi w wybranych nawozach naturalnych

Beata Kuziemska, Dawid Jaremko, Andrzej Wysokiński, Joanna Trębicka, Paulina Klej

Katedra Gleboznawstwa i Chemii Rolniczej, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach,
ul. Prusa 14, 08-110 Siedlce, Polska

Abstrakt. Ograniczeniem w wykorzystaniu niektórych nawozów naturalnych do celów nawozowych może być zmienność ich składu chemicznego, a tym samym często niezbilansowana zawartość składników pokarmowych dla roślin. Celem przeprowadzonych badań było oznaczenie zawartości wapnia, sodu, siarki, miedzi i manganu ogółem oraz rozmieszczenia miedzi i manganu we frakcjach wydzielonych według procedury BCR w wybranych nawozach naturalnych. Analizowano obornik świński i bydlęcy oraz pomiot od kur niosek i brojlerów z wybranych ferm i gospodarstw indywidualnych powiatów: siedleckiego, łosickiego i sokołowskiego, w województwie mazowieckim. Zawartość wapnia, sodu, siarki, miedzi i manganu ogółem oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie wzbudzoną, po wcześniejszej mineralizacji materiałów „na sucho” w piecu muflowym w temperaturze 450°C i rozpuszczeniu popiołu w 10% roztworze HCl. Frakcjonowania sekwencyjnego miedzi i manganu dokonano metodą BCR. Analizowane nawozy naturalne miały zróżnicowaną ilość badanych makroelementów, jak też miedzi oraz manganu. Największą zawartość wapnia, sodu, siarki i miedzi stwierdzono w pomociu od brojlerów, a manganu – w oborniku świńskim, natomiast najmniejszą zawartość wszystkich oznaczanych pierwiastków odnotowano w oborniku bydlęcym. We wszystkich nawozach naturalnych najwięcej miedzi oznaczono we frakcji związanej z materią organiczną i siarczkami. W pomociu od kur niosek i brojlerów oraz w oborniku bydlęcym najwięcej manganu stwierdzono we frakcji wymiennej i łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym, a w oborniku świńskim we frakcji redukowanej.

słowa kluczowe: nawozy naturalne, makroelementy, miedź, mangan, analiza sekwencyjna

WSTĘP

Zawartość materii organicznej w glebie determinuje jej właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne, decydując

tym samym o żyzności (Kuziemska i in., 2016; Ociepa i in., 2008a, 2008b). Od wielu lat bilans glebowej materii organicznej jest na ogół ujemny, co skutkuje zmniejszeniem produktywności gleb. Źródłem materii organicznej są nawozy naturalne – przede wszystkim obornik i gnojowica, których produkcja systematycznie maleje ze względu na spadek pogłowia zwierząt gospodarskich (Spychaj-Fabisiaik i in., 2007). W związku z powyższym istotne jest poszukiwanie innych źródeł substancji organicznej, mogących w znaczący sposób przyczynić się do zwiększenia żyzności gleb, a tym samym stać się źródłem składników pokarmowych dla roślin (Kalembasa i in., 2007; Ociepa i in., 2007, 2008a, 2008b; Bednarek i in., 2010). Do tego typu materiałów należy pomiot ptasi, powstający jako produkt uboczny wielkotowarowej produkcji drobiarskiej, który oprócz makro- i mikroelementów zawiera substancję organiczną (Moreno-Caselles i in., 2002; Bolan i in., 2010; Kaneko i in., 2014). Ograniczeniem w jego wykorzystaniu do celów nawozowych może być zmienność składu chemicznego, a tym samym często niezbilansowana zawartość składników pokarmowych (zwłaszcza duże ilości fosforu w stosunku do azotu), a także zawartość niektórych metali ciężkich.

W związku z powyższym podjęto badania, których celem była analiza składu chemicznego wybranych nawozów naturalnych – obornika świńskiego i bydlęcego oraz pomiotu od kur niosek i brojlerów. W niniejszym opracowaniu przedstawiono wyniki dotyczące zawartości wapnia, sodu, siarki, miedzi i manganu ogółem oraz rozmieszczenia miedzi i manganu we frakcjach wydzielonych według procedury BCR.

MATERIAŁY I METODY

Badaniami objęto obornik świński i bydlęcy oraz pomiot od kur niosek i brojlerów z wybranych ferm i gospodarstw indywidualnych powiatów: siedleckiego, łosickiego i sokołowskiego, w województwie mazowieckim. Dla każdego z nawozów naturalnych pobrano próbki z 10 go-

Autor do kontaktu:

Beata Kuziemska
kuziemsk@uph.edu.pl
tel. +48 025 6431356

Tabela 1. Schemat metody frakcjonowania sekwencyjnego zaproponowanej przez Community Bureau of Reference (BCR)
Table 1. A diagram of the BCR metal sequential extraction method.

Frakcja Fraction	Nazwa frakcji Name of fractions	Odczynniki ekstrakcyjne Extraction reagents	pH
F ₁	Wymienna, łatwo rozpuszczalna w środowisku kwaśnym Exchangeable and acid soluble	0,1 M CH ₃ COOH	3,0
F ₂	Redukowalna Reducible	0,5 M NH ₂ OH · HCl	1,5
F ₃	Utleniaalna Oxidisable	8,8 M H ₂ O ₂ + 1 M CH ₃ COONH ₄	2,0
F ₄	Rezydualna (poekstrakcyjna pozostałość) Residual	zawartość obliczona z różnicy pomiędzy zawartością całkowitą a sumą frakcji F ₁ , F ₂ i F ₃ Calculated as difference between total content and sum of three previously separated fractions	-

spodarstw (czterokrotnie z każdego obiektu). Próbki pobierano wg PN-R-04006:2000 (Polski Komitet Normalizacyjny, 2000). W obliczeniach statystycznych uwzględniono średnią dla gospodarstwa lub fermy. Zawartość ogólną miedzi, manganu, siarki, wapnia i sodu oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-AES), na spektrometrze Optima 3200 RL, firmy Perkin Elmer, po mineralizacji badanych materiałów metodą „na sucho” i rozpuszczeniu popiołu w 10% roztworze HCl. Frakcjonowania sekwencyjnego miedzi i manganu dokonano za pomocą procedury analitycznej, zgodnej z metodyką proponowaną przez European Community Bureau of Reference, w wersji zmodyfikowanej, określaną w skrócie jako metoda BCR (Rauert i in., 1999), której schemat przedstawiono w tabeli 1. Metoda ta umożliwiła wydzielenie następujących frakcji: wymiennej i łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (F₁), redukowalnej (F₂) oraz utleniajnej (F₃). Ilość miedzi i manganu w poekstrakcyjnej pozostałości (F₄) obliczono z różnicy pomiędzy ogólną zawartością tych metali a sumą frakcji F₁, F₂ i F₃, którą oznaczono metodą ICP-AES. Wyniki badań opracowano statystycznie za pomocą programu STATISTICA 12PL (Statsoft, Tulsa, USA). W celu określenia istotności różnic między średnimi zawartościami miedzi i manganu w poszczególnych frakcjach badanych materiałów przeprowadzono analizę wariancji oraz test post-hoc Tukeya. Średnie połączono w jednorodne grupy na poziomie istotności $\alpha < 0,05$. W celu zbadania zależności pomiędzy całkowitą zawartością badanych pierwiastków w analizowanych nawozach naturalnych obliczono współczynniki korelacji liniowej Pearsona.

WYNIKI I DYSKUSJA

Badane materiały: pomiot od kur niosek i brojlerów oraz obornik świński i bydlęcy zawierały zróżnicowaną ilość oznaczanych makro- i mikroelementów (tab. 2). Najwięcej wapnia, sodu, siarki i miedzi oznaczono w pomociu pocho-

dzącym od brojlerów – odpowiednio: Ca – 42,2 g·kg⁻¹s.m.; Na – 0,458 g·kg⁻¹s.m.; S – 2,66 g·kg⁻¹s.m.; Cu – 47,5 mg·kg⁻¹s.m., przy wartości współczynników zmienności odpowiednio 46,0%, 34,6%, 31,4% i 33,0%. Najwięcej manganu oznaczono w oborniku świńskim – średnio 534 mg·kg⁻¹s.m., przy wartości współczynnika zmienności 15,4%. Najmniej badanych pierwiastków zawierał obornik bydlęcy: Ca – 6,59 g·kg⁻¹s.m.; Na – 0,183 g·kg⁻¹s.m.; S – 1,44 g·kg⁻¹s.m.; Cu – 7,62 mg·kg⁻¹s.m. i Mn – 172 mg·kg⁻¹s.m., przy wartościach współczynników zmienności odpowiednio: 15,6%, 29,9%, 20,1%, 27,3% i 15,4%.

We wszystkich analizowanych materiałach najwięcej miedzi wydzielono we frakcji F₃ – utleniajnej, związanej z materią organiczną i siarczkami. Frakcja ta stanowiła w przypadku pomiotu od kur niosek 55,9%, obornika świńskiego 51,2%, obornika bydlęcego 38,3% oraz pomiotu od brojlerów 38,5% w stosunku do całkowitej zawartości tego metalu (tab. 3). We wszystkich badanych nawozach, z wyjątkiem pomiotu od kur niosek, najmniej omawianego metalu oznaczono we frakcji F₁ – wymiennej i łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym. Stanowiła ona w przypadku obornika bydlęcego 15,2%, obornika świńskiego 10% i pomiotu od brojlerów 7,7% w stosunku do zawartości ogólnej. W pomociu od kur niosek najmniej miedzi – 10% w stosunku do zawartości ogólnej oznaczono we frakcji F₂ – redukowalnej, obejmującej połączenia z uwodnionymi tlenkami żelaza i glinu.

Rozmieszczenie miedzi w analizowanych frakcjach, wydzielonych wg procedury BCR w badanych nawozach, można przedstawić w szeregu malejących wartości:

pomiot od brojlerów: $F_3 > F_4 > F_2 > F_1$

pomiot od niosek: $F_3 > F_4 > F_1 > F_2$

obornik bydlęcy i świński: $F_3 > F_2 > F_4 > F_1$.

Inne zależności dotyczące rozmieszczenia we frakcjach otrzymano w przypadku manganu (tab. 4). W pomociu od kur niosek i brojlerów oraz w oborniku bydlęcym najwięcej tego metalu wydzielono we frakcji F₁ – wymiennej i łatwo rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym. Frakcja

Tabela 2. Statystyki opisowe całkowitej zawartości miedzi, manganu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.] i wybranych makroelementów [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.] w analizowanych materiałachTable 2. Descriptive statistic of total content of Cu, Mn [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM] and selected macroelements [$\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ DM] in analyzed materials.

Wyszczególnienie Description	Pomiot (brojlery) Chicken manure (broilers)					Pomiot (nioski) Chicken manure (layers)				
	Ca	Na	S	Cu	Mn	Ca	Na	S	Cu	Mn
Średnia Mean	42,2	0,458	2,66	47,5 b	463 b	25,8	0,330	1,99	16,6 a	219 a
SD	19,4	0,158	0,837	15,7	63,0	5,34	0,115	0,529	2,80	44,0
RSD	46,0	34,6	31,4	33,0	13,6	20,7	35,0	26,6	16,9	20,1
Minimum Min.	25,4	0,290	1,05	29,5	401	18,5	0,180	1,32	11,1	145
Maksimum Max.	94,2	0,720	4,02	74,3	601	36,1	0,600	2,84	19,4	292
	Obornik bydlęcy Bovine manure					Obornik świński Swine manure				
	Ca	Na	S	Cu	Mn	Ca	Na	S	Cu	Mn
Średnia Mean	6,59	0,183	1,44	7,62 a	172 a	12,3	0,374	2,44	15,4 a	534 c
SD	1,03	0,055	0,288	2,08	26,4	5,56	0,097	0,777	1,93	82,4
RSD	15,6	29,9	20,06	27,3	15,4	45,2	25,9	31,9	12,5	15,4
Minimum Min.	5,14	0,120	0,990	4,63	127	5,76	0,220	1,05	13,5	399
Maksimum Max.	8,14	0,300	1,90	11,2	212	20,5	0,520	3,92	20,1	643

SD – odchylenie standardowe; standard deviation

RSD – współczynnik zmienności; relative standard deviation [%]

Średnie zawartości pierwiastka oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie ($\alpha < 0,05$); Average contents of each element signed with different letters are significantly differentiated ($\alpha < 0,05$)

ta stanowiła w pomocie od niosek 64,4%, w pomocie od brojlerów 52,3%, a w oborniku bydlęcym 47,2% w stosunku do zawartości ogólnej, oznaczanej w tych materiałach. W oborniku świńskim najwięcej manganu (31,6% zawartości ogólnej) wydzielono we frakcji F_2 – redukowalnej, obejmującej połączenia z uwodnionymi tlenkami żelaza i manganu. We wszystkich analizowanych materiałach najmniej tego pierwiastka wydzielono we frakcji F_3 – utleniającej. Frakcja ta stanowiła w oborniku bydlęcym 3,49%, w pomocie od niosek 3,53%, w pomocie od brojlerów 4,17% i w oborniku świńskim 9,48% w stosunku do zawartości ogólnej tego metalu. Rozmieszczenie manganu w wydzielonych frakcjach w analizowanych nawozach naturalnych można przedstawić w szeregu malejących wartości:

- pomiot od niosek i brojlerów, obornik bydlęcy – $F_1 > F_4 > F_2 > F_3$
- obornik świński – $F_2 > F_4 > F_1 > F_3$.

Na podstawie obliczeń statystycznych stwierdzono istotne zależności pomiędzy całkowitą zawartością badanych pierwiastków w analizowanych materiałach, o czym świadczą wartości współczynników korelacji Pearsona (tab. 5). Na szczególną uwagę zasługują istotne dodatnie zależności pomiędzy zawartością: Ca a Na ($r = +0,496$), Ca a Cu ($r = +0,772$), Na a Cu ($r = +0,672$), Na a Mn ($r = +0,479$), S a Mn ($r = +0,496$) oraz Cu a Mn ($r = +0,429$).

Skład chemiczny nawozów naturalnych zależy od gatunku zwierząt, kierunku użytkowania, warunków przechowywania, ilości i jakości stosowanej ściółki, składu chemicznego paszy (Maćkowiak, Żebrowski, 2000; Bednarek i in., 2010). Otrzymane w badaniach własnych rezultaty dotyczące zawartości wapnia, sodu, siarki, miedzi i manganu są porównywalne z wynikami badań Mazura i Wojtasa (1983, 1984), Maćkowiaka i Żebrowskiego (2000) oraz Bednarka i in. (2010). Bednarek i in. (2010) badali zawartość suchej masy i makroelementów w nawo-

Tabela 3. Statystyki opisowe i jednorodne grupy średnich zawartości miedzi [mg·kg⁻¹ s.m.] we frakcjach i analizowanych materiałach
Table 3. Descriptive statistic and homogeneous groups of means content of Cu [mg·kg⁻¹ DM] in fractions and analyzed materials.

Wyszczególnienie Description	Frakcja; Fraction			
	F1	F2	F3	F4
Materiał; Material	Pomiot (brojlery); Chicken manure (broilers)			
Średnia; Mean	3,67	8,22	18,3	17,4
Odchylenie standardowe; SD	0,224	0,596	3,98	13,9
Współczynnik zmienności; RSD	6,10	7,26	21,8	79,9
Minimum; Min.	3,31	7,53	10,0	2,64
Maksimum; Max.	3,98	9,15	24,5	41,7
Odchylenie standardowe dla materiału; SD for material			9,32	
Współczynnik zmienności dla materiału; RSD for material			78,5	
Minimum dla materiału; Min. for material			2,64	
Maksimum dla materiału; Max. for material			41,7	
Materiał; Material	Pomiot (nioski); Chicken manure (layers)			
Średnia; Mean	2,52	1,65	9,28	3,15
Odchylenie standardowe; SD	0,56	0,72	3,17	1,56
Współczynnik zmienności; RSD	22,4	43,4	34,1	49,6
Minimum; Min.	1,49	0,700	4,52	1,53
Maksimum; Max.	3,69	2,84	13,9	6,32
Odchylenie standardowe dla materiału; SD for material			3,52	
Współczynnik zmienności dla materiału; RSD for material			84,8	
Minimum dla materiału; Min. for material			0,700	
Maksimum dla materiału; Max. for material			13,9	
Materiał; Material	Obornik bydłocy; Bovine manure			
Średnia; Mean	1,16	2,06	2,92	1,47
Odchylenie standardowe; SD	0,200	0,471	1,29	0,783
Współczynnik zmienności; RSD	17,2	22,8	44,1	53,2
Minimum; Min.	0,860	1,06	0,740	0,370
Maksimum; Max.	1,50	2,60	5,02	3,38
Odchylenie standardowe dla materiału; SD for material			1,02	
Współczynnik zmienności dla materiału; RSD for material			53,7	
Minimum dla materiału; Min. for material			0,370	
Maksimum dla materiału; Max. for material			5,02	
Materiał; Material	Obornik świński; Swine manure			
Średnia; Mean	1,55	3,24	7,88	2,75
Odchylenie standardowe; SD	0,405	2,12	0,959	0,942
Współczynnik zmienności; RSD	26,1	65,3	12,2	34,2
Minimum; Min.	0,920	2,04	6,22	1,87
Maksimum; Max.	2,31	9,12	9,49	4,75
Odchylenie standardowe dla materiału; SD for material			2,72	
Współczynnik zmienności dla materiału; RSD for material			70,6	
Minimum dla materiału; Min. for material			0,920	
Maksimum dla materiału; Max. for material			9,49	
Średnia dla frakcji; Mean for fraction	2,23 a	3,79 ab	9,58 c	6,18 b
Odchylenie standardowe dla frakcji; SD for fraction	1,05	2,89	6,16	9,40
Współczynnik zmienności dla frakcji; RSD for fraction	47,0	76,1	64,3	152

SD – standard deviation

RSD – relative standard deviation [%]

Średnie zawartości pierwiastka oznaczone różnymi literami różnią się istotnie statystycznie ($\alpha < 0,05$); Average contents of each element signed with different letters are significantly differentiated ($\alpha < 0,05$)

Tabela 4. Statystyki opisowe i jednorodnie grupy średnich zawartości manganu [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.] we frakcjach i analizowanych materiałach
 Table 4. Descriptive statistic and homogeneous groups of means content of Mn [mg kg^{-1} DM] in fractions and analyzed materials.

Wyszczególnienie Description	Frakcja; Fraction			
	F1	F2	F3	F4
Materiał; Material				
Pomiot (brojlery); Chicken manure (broilers)				
Średnia; Mean	242	70,0	19,3	132
Odchylenie standardowe; SD	58,7	3,43	9,66	74,8
Współczynnik zmienności; RSD	24,3	4,90	50,0	56,7
Minimum; Min.	143	65,5	6,70	33,1
Maksimum; Max.	330	75,9	36,6	270

Odchylenie standardowe dla materiału; SD for material	95,8			
Współczynnik zmienności dla materiału; RSD for material	82,8			
Minimum dla materiału; Min. for material	6,70			
Maksimum dla materiału; Max. for material	330			
Materiał; Material				
Pomiot (nioski); Chicken manure (layers)				
Średnia; Mean	141	34,5	7,74	36,3
Odchylenie standardowe; SD	40,3	2,9	2,3	27,1
Współczynnik zmienności; RSD	28,7	8,5	29,8	74,8
Minimum; Min.	78,3	31,2	3,80	4,70
Maksimum; Max.	187	39,6	11,4	93,7

Odchylenie standardowe dla materiału; SD for material	56,5			
Współczynnik zmienności dla materiału; RSD for material	103			
Minimum dla materiału; Min. for material	3,80			
Maksimum dla materiału; Max. for material	187			
Materiał; Material				
Obornik bydłowy; Bovine manure				
Średnia; Mean	81,2	24,2	6,01	60,5
Odchylenie standardowe; SD	17,4	4,52	1,31	33,6
Współczynnik zmienności; RSD	21,4	18,7	21,8	55,5
Minimum; Min.	59,4	19,9	4,50	19,2
Maksimum; Max.	115	31,8	8,20	121

Odchylenie standardowe dla materiału; SD for material	35,0			
Współczynnik zmienności dla materiału; RSD for material	81,6			
Minimum dla materiału; Min. for material	4,50			
Maksimum dla materiału; Max. for material	121			
Materiał; Material				
Obornik świński; Swine manure				
Średnia; Mean	157	169	50,6	158
Odchylenie standardowe; SD	39,3	29,1	7,58	45,3
Współczynnik zmienności; RSD	25,1	17,2	15,0	28,6
Minimum; Min.	101	120	38,8	81,2
Maksimum; Max.	225	203	61,4	221

Odchylenie standardowe dla materiału; SD for material	58,4			
Współczynnik zmienności dla materiału; RSD for material	43,7			
Minimum dla materiału; Min. for material	38,8			
Maksimum dla materiału; Max. for material	225			
Średnia dla frakcji; Mean for fraction	155 c	74,3 b	20,9 a	96,7 b
Odchylenie standardowe dla frakcji; SD for fraction	70,6	59,5	19,1	68,9
Współczynnik zmienności dla frakcji; RSD for fraction	45,5	80,1	91,3	71,3

SD – standard deviation

RSD – relative standard deviation [%]

Średnie w wierszach oznaczone różnymi literami różnią się istotnie ($\alpha < 0,05$); Means in rows signed with different letters are significantly differentiated ($\alpha < 0,05$)

Tabela 5. Wartości współczynników korelacji Pearsona pomiędzy całkowitą zawartością badanych pierwiastków w nawozach naturalnych

Table 5. Values of the Pearson's correlation coefficients between total content of examined elements in the analyzed materials.

Pierwiastek Element	S	Ca	Na	Cu
S	1			
Ca	+0,133	1		
Na	+0,236	+0,496**	1	
Cu	+0,376*	+0,772**	+0,672**	1
Mn	+0,496**	+0,286	+0,479**	+0,429**

* różnice istotne przy $\alpha < 0,05$; differences significant at $\alpha < 0,05$ (n=40)

** różnice istotne przy $\alpha < 0,01$; differences significant at $\alpha < 0,01$ (n=40)

zach naturalnych z regionu Lubelszczyzny i stwierdzili, że zawartość wapnia w świeżej masie obornika wahała się w szerokich granicach od 0,19% do 1,19%, średnio – 0,51%, a w pomociu ptasim od 0,14% do 1,20%, średnio – 0,90%. Maćkowiak i Żebrowski (2000) stwierdzili, że średnia zawartość wapnia i sodu w świeżej masie obornika bydlęcego wynosi odpowiednio: 0,43% CaO i 0,10% Na₂O, natomiast średnia zawartość miedzi i manganu odpowiednio 21,5 mg Cu·kg⁻¹ s.m. i 345 mg Mn·kg⁻¹ s.m. Z badań przeprowadzonych przez Mazura i Wojtasa (1983, 1984) wynika, że średnia zawartość oznaczanych pierwiastków w pomociu kurzym w % suchej masy wynosi odpowiednio: Ca – 0,99, Na – 0,06, natomiast zawartość miedzi i manganu (mg·kg⁻¹ s.m.): Cu – 9,17 (zakres od 6,20 do 15,60), Mn – 35,53 (zakres od 21,72 do 67,57). W przeprowadzonych badaniach własnych średnia zawartość wapnia, sodu, siarki, miedzi i manganu w analizowanych nawozach mineralnych mieściła się w przedziale wartości (g·kg⁻¹ s.m.): Ca – od 6,59 (obornik bydlęcy) do 42,2 (pomiot od brojlerów), Na – od 0,183 (obornik bydlęcy) do 0,458 (pomiot od brojlerów), S – od 1,44 (obornik bydlęcy) do 2,66 (pomiot od brojlerów) oraz miedzi i manganu (mg·kg⁻¹ s.m.) Cu – od 7,62 (obornik bydlęcy) do 47,5 (pomiot od brojlerów), Mn – od 172 (obornik bydlęcy) do 534 (obornik świński). Szumska-Wilk i Gworek (2009) podają, że całkowita zawartość metali w nawozach naturalnych, organicznych oraz odpadowych materiałach organicznych stosowanych do nawożenia gleb nie daje informacji o formie, w jakiej one występują. Ich rozmieszczenie może określić na podstawie wskaźnika chemicznego, poprzez tzw. analizę frakcyjną. Zastosowana w badaniach własnych procedura BCR pozwoliła na wydzielenie czterech frakcji miedzi i manganu, na podstawie których można wnioskować o ich potencjalnej biodostępności. W badanych materiałach najwięcej miedzi wydzielono we frakcji F₃ – utlenialnej, związanej z materią organiczną i siarczka-

mi, a manganu we frakcji F₁ – wymiennej, rozpuszczalnej w kwasach. Świadczy to o tym, że w analizowanych nawozach przeważa mangan w formie bezpośrednio przyswajalnej przez rośliny, natomiast miedź w formie, która dopiero po procesie mineralizacji może być dostępna dla roślin.

Przeprowadzone badania dowodzą, że wszystkie analizowane nawozy naturalne są dobrym źródłem wapnia, sodu i siarki dla roślin, a także miedzi i manganu – mikroelementów bardzo ważnych z punktu widzenia żywienia roślin.

WNIOSKI

1. Skład chemiczny badanych nawozów naturalnych był zróżnicowany w zależności od gatunku zwierząt i sposobu ich użytkowania (obornik bydlęcy i świński, pomiot od brojlerów i niosek).

2. Nawozem najbardziej zasobnym w wapń, sód, siarkę i miedź był pomiot od brojlerów, a w mangan obornik świński. Najmniejszą zawartość wszystkich oznaczanych pierwiastków stwierdzono w oborniku bydlęcym.

3. W pomociu od brojlerów i niosek oraz w oborniku bydlęcym i świńskim miedź występowała głównie we frakcji związanej z materią organiczną i siarczkami (potencjalnie dostępnej dla roślin). Frakcja wymienna i łatwo rozpuszczalna w środowisku kwaśnym (łatwo dostępna dla roślin) stanowiła niewielki udział w zawartości całkowitej.

4. W pomociu od brojlerów i niosek oraz w oborniku bydlęcym mangan występował głównie we frakcji łatwo dostępnej dla roślin (frakcja wymienna i łatwo rozpuszczalna w środowisku kwaśnym), a w oborniku świńskim we frakcji redukowalnej.

LITERATURA

- Bednarek W., Tkaczyk P., Dresler S., 2010.** Zawartość suchej masy i makroelementów w nawozach naturalnych z regionu Lubelszczyzny. *Acta Agrophysica*, 16(1): 5-13.
- Bolan N. S., Szogi A. A., Chuasavathi T., Seshadri B., Rothrock Jr. M. J., Panneerselvam P., 2010.** Uses and management of poultry litter. *World Poultry Science Journal*, 66: 673-698.
- Kalembasa S., Kuziemska B., Godlewska A., 2007.** Sequential analysis of selected heavy metals in organic wastes. *Polish Journal of Environmental Studies, Seria A*, 16: 757-762.
- Kaneko K., Li L., Shimizu T., Matsumura H., Takarada T., 2014.** Fuel gas production and plant nutrient recovery from digested poultry manure. *Journal Poultry Science*, 51: 444-450.
- Kuziemska B., Jaremko D., Wieremiej W., 2016.** Content of magnesium and heavy metal fractions in selected natural fertilisers. *Journal of Elementology*, 21(1): 89-97. doi: 10.5601/jelem.2015.20.2.837.
- Maćkowiak C., Żebrowski J., 2000.** Skład chemiczny obornika w Polsce. *Nawozy i Nawożenie*, 4: 119-130.
- Mazur T., Wojtas A., 1983.** Zawartość suchej masy i makroskładników w pomociu drobiowym. *Roczniki Gleboznawcze*, 34(3): 113-120.

Mazur T., Wojtas A., 1984. Zawartość mikroelementów w pomocie drobiowym. *Roczniki Gleboznawcze*, 35(2): 101-105.

Moreno-Caselles J., Moral R., Perez-Murcia M., Perez-Espinosa A., Rufete B., 2002. Nutrient value of animal manures in front of environmental hazards. *Communications Soil Science and Plant Analysis*, 33(15-18): 3023-3032.

Ociepa A., Pruszek K., Lach J., Ociepa E., 2007. Ocena stosowanych nawozów organicznych i osadów ściekowych pod kątem zanieczyszczenia gleb metalami ciężkimi. *Proceedings of ECOpole*, 1(1/2): 195-199.

Ociepa A., Pruszek K., Lach J., Ociepa E., 2008a. Wpływ długotrwałego nawożenia gleb obornikiem i osadem ściekowym na wzrost zawartości metali ciężkich w glebach. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 15(1): 103-109.

Ociepa E., Pruszek K., Lach J., 2008b. Zmiany zawartości metali ciężkich w glebach pod wpływem kilkunastoletniego nawożenia nawozami naturalnymi. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 11(3): 281-285.

Polski Komitet Normalizacyjny, 2000. PN-R-04006:2000. Nawozy organiczne. Pobieranie i przygotowanie próbek obornika i kompostu. ISBN: 8373123733.

Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., Rugio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P.H., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *Journal Environmental Monitoring*, 1,1: 57-61.

Spychaj-Fabisiak E., Kozera W., Majcherczyk E., Balcewicz M., Knapowski T., 2007. Evaluation of light soil fertility after the application of organic waste and manure. *Acta Scientiarum Polonorum, Agricultura*, 6(3): 69-76.

Szumaska-Wilk M., Gworek B., 2009. Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych*, 41: 42-63.

B. Kuziemska, D. Jaremko, A. Wysokiński, J. Trębicka, P. Klej

CONTENTS OF CALCIUM, SODIUM AND SULFUR AND FRACTIONAL DISTRIBUTION OF MANGANESE AND COPPER IN SELECTED ORGANIC MATERIALS

Summary

Limited use of droppings of hens and broilers for the fertilization purposes can be caused by variable chemical composition and thus the unbalanced amount of nutrients. The aim of this study was to determine the total content of calcium, sodium, sulfur, copper and manganese and the distribution of copper and manganese in fractions separated by the BCR procedure in selected natural fertilizers. Swine, bovine and chicken manure from broilers and layers from selected individual farms of Siedlce, Sokołów, Łosice districts in Mazovia voivodeship were analyzed. The total contents of calcium, sodium, sulfur, copper and manganese were determined by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma, after «dry» digestion of organic materials in a muffle furnace at a temperature of 450°C. Sequential fractionation of copper and manganese was performed using the analytical procedure proposed by the European Community Bureau of Reference abbreviated as BCR method. Analyzed organic materials contained varied amounts of examined macronutrients as well as copper and manganese. The highest contents of calcium, sodium, sulfur and manganese were found in chicken manure from layers, in the case of copper – in chicken manure from broilers. The lowest contents of all elements under study were found in bovine manure. Forms of copper bound to organic matter and sulphides dominated in all analyzed natural fertilizers. In bovine, chicken manure from layers and broilers predominated exchangeable and easily acid-soluble forms of manganese, in the case of swine manure the highest contribution of Mg came from the reducible fraction.

Key words: natural fertilizers, macroelements, copper, manganese, sequential analysis