

Badanie wymywalności molibdenu z gleb nawożonych osadami ściekowymi i kompostami osadowymi

Marta BOŻYM* – Politechnika Opolska, Opole; Agnieszka RAJMUND – Instytut Technologiczno-Przyrodniczy, Dolnośląski Ośrodek Badawczy we Wrocławiu

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, **68**, 10, 874–879

Właściwości gleby oraz nawozów organicznych mają decydujący wpływ na mobilność metali ciężkich, a tym samym na ich biodostępność. Do najważniejszych właściwości gleby wpływających na udział frakcji mobilnych należą: typ gleby, zawartość substancji organicznej, odczyn, właściwości sorpcyjne i potencjał redox. Wzrost udziału substancji organicznej w glebie oraz podniesienie pH zwykle zmniejsza mobilność metali [1]. Do oceny biodostępności mikroelementów w glebie wykorzystuje się metody ługowania przy wykorzystaniu wybranych ekstrahentów. Symulują one naturalne warunki wymywania metali ze środowiska, co może być pomocne w określaniu ewentualnych zagrożeń. Na przykład w Holandii do tego celu stosuje się 0,01 M CaCl₂; w Szwajcarii 0,1 M NaNO₃; w Niemczech 1 M NH₄NO₃, a w Polsce 1 M HCl [1 ÷ 5].

Wśród mikroelementów niezbędnych do wzrostu roślin ważną rolę odgrywa molibden [6, 7]. W organizmach wyższych pełni rolę składnika enzymów, biorących udział w przetwarzaniu związków azotu, fosforu i siarki [8]. Zwykle zawartość molibdenu w glebie wynosi od 0,1 do 7 mg kg⁻¹ [9, 10]. W glebach molibden tworzy anionowe związki kompleksowe, mobilne w środowisku obojętnym i zasadowym. W glebach o odczynie kwaśnym, łączy się z tlenkami i wodorotlenkami glinu, żelaza i manganu, substancją organiczną i minerałami ilastymi, co może powodować ograniczenie jego dostępności dla roślin [11 ÷ 13]. Dominującą rozpuszczoną formą Mo w glebach kwaśnych jest anion MoO₄²⁻. Przy niskim odczynie (pH=4–5), molibden jest sorbowany przez tlenki żelaza i glinu [12, 13]. Odczyn gleby ma decydujący wpływ na bioprzyzwajalność molibdenu w glebie.

Celem pracy była ocena zmian zawartości molibdenu w glebach nawożonych corocznie osadami ściekowymi i kompostami osadowymi. Dodatkowo zbadano mobilność tego metalu przy wykorzystaniu wybranych ekstrahentów.

Część eksperymentalna

Materiał badawczy stanowiły osady ściekowe pochodzące z wiejskiej, mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków o przepustowości do 160 m³·d⁻¹; oczyszczalnia zlokalizowana w Dobrzemiu, województwo dolnośląskie. Na terenie Stacji Badawczej Dolnośląskiego Ośrodka Badawczego osady ściekowe poddawano kompostowaniu wraz z materiałem strukturotwórczym (trawy i trociny). Kompostowanie odbywało się w przyrmach, na specjalnie przygotowanej do tego płycie kompostowej. Udział materiału roślinnego obliczano każdorazowo, uwzględniając stosunek C:N. Osady i komposty stosowano do nawożenia roślin energetycznych w doświadczeniu lizymetrycznym prowadzonym w latach 2008–2013. Doświadczenie lizymetryczne prowadzono w trzech

powtórzeniach dla każdego wariantu. Badano wpływ nawożenia na wzrost dwóch gatunków roślin: miskanta olbrzymiego (*Miscanthus giganteus*) i ślazuca pensylwańskiego (*Sida hermaphrodita Rusby*). Materiał badawczy stanowiły osady ściekowe, komposty osadowe oraz gleba w trzech wariantach: G1 – gleba nienawożona; G2 – gleba nawożona kompostem; G3 – gleba nawożona osadem ściekowym. Próbkę osadu ściekowego, kompostu i gleby pobierano raz w roku; po wysuszeniu i rozdrobieniu próbkę poddawano analizom. W próbkach oznaczono odczyn pH w KCl (kwasowość potencjalną) i zawartość substancji organicznej metodą wagową po wyprażeniu w 550°C. Udział molibdenu oznaczono techniką FAAS, po mineralizacji mikrofalowej w wodzie królewskiej. Dodatkowo przeprowadzono badanie jego form mobilnych. W tym celu próbki zadano następującymi roztworami ługującymi: H₂O, 0,1 M HCl i 1 M HCl. Ekstrakcję przy wykorzystaniu wody dejonizowanej przeprowadzono w ciągu 24h w temperaturze pokojowej, w stosunku masowym 1:10, zgodnie z normą PN-EN 12457–2:2006 [14]. Natomiast ekstrakcje w kwasie solnym o stężeniu 0,1 M i 1 M, przeprowadzono w ciągu 1h w temperaturze pokojowej, w stosunku masowym 1:10 [5, 15, 16]. Wyniki badań poddano analizie statystycznej z wykorzystaniem programu STATYSTICA 10 dla poziomu ufności P<0,05. Obliczono występowanie zależności pomiędzy stopniem wymycia molibdenu, a właściwościami gleb, osadów i kompostów (regresja liniowa i wielokrotna). Zmienną zależną był udział Mo w danej frakcji, a zmiennymi niezależnymi zawartość ogólna metalu, pH i udział substancji organicznej (OM). W celu sprawdzenia poprawności metodyki badań wykorzystano certyfikowany materiał odniesienia: „Sewage sludge amended soil” CRM005 050 firmy Tusnovics. Dla badanego CRM uzyskano wartość odzysku na poziomie 97%.

Omówienie wyników

Odczyn pH osadów ściekowych (7,0–7,9) był nieco wyższy niż kompostów osadowych (6,1–7,1). Gleby charakteryzowały się odczynem lekko kwaśnym (6,0–6,6). Nawożenie nie wpłynęło wyraźnie na zmianę odczynu gleby. Zawartość substancji organicznej w osadach ściekowych wahała się w granicach 64–76%, natomiast kompostów 53–66%. Udział materii organicznej w glebie nienawożonej wynosił 1,43–1,8%. W glebach nawożonych udział ten wahał się w granicach 1,6–3,1% (G2) i 1,6–2,7% (G3). W kolejnych latach trwania doświadczenia stwierdzono stopniowy wzrost udziału materii organicznej w nawożonych glebach.

W Tablicy 1 przedstawiono uśrednione wyniki badań (2008–2013) zawartości Mo w glebach, osadach ściekowych i kompostach oraz ich ekstraktach. Zawartość ogólna molibdenu w glebach była zbliżona, niezależnie od rodzaju nawożenia i terminu pobrania próbek (1,18–1,25 mg kg⁻¹ s.m.). Zawartość Mo w osadach ściekowych wyniosła średnio 2,80 mg kg⁻¹ s.m., a w kompostach nieco mniej (2,18 mg kg⁻¹ s.m.) (Tab. 1).

Autor do korespondencji:

Dr inż. Marta BOŻYM, e-mail: m.bozym@po.opole.pl

Średnia (\bar{x}), odchylenie standardowe (SD) i zakres zawartości molibdenu w mineralizatach i ekstraktach z badanych gleb (G1, G2, G3), osadów ściekowych (SS) i kompostów (C), mg kg⁻¹ s.m.

rodzaj próbek	Zawartość ogólna		H ₂ O		0,1M HCl		1M HCl	
	$\bar{x} \pm SD$	zakres	$\bar{x} \pm SD$	zakres	$\bar{x} \pm SD$	zakres	$\bar{x} \pm SD$	zakres
G1	1,18±0,39	0,43-1,64	<0,1	-	0,1±0,02	0,08-0,11	0,43±0,09	0,35-0,69
G2	1,25±0,26	0,61-1,52	<0,1	-	0,1±0,01	0,04-0,11	0,51±0,10	0,41-0,72
G3	1,20±0,29	0,57-1,68	<0,1	-	0,1±0,00	0,04-0,18	0,51±0,10	0,41-0,70
SS	2,80±0,29	2,53-2,80	0,1±0,03	0,07-0,1	0,12±0,01	0,10-0,14	0,63±0,05	0,55-0,69
C	2,18±0,33	1,85-2,75	0,1±0,01	0,07-0,1	0,12±0,01	0,10-0,13	0,64±0,04	0,59-0,70

Dla oceny mobilności molibdenu, próbki ługowano za pomocą trzech ekstrahentów o wzrastającej agresywności. Ekstrakcja wodą dejonizowaną uwalnia zwykle wolne jony metali i jony kompleksów rozpuszczalnej materii organicznej. Frakcja wodna stanowi potencjalnie najbardziej mobilne i dostępne formy metali oraz metaloidów [17]. Zwykle stężenie metali w tej fazie jest bardzo niskie [18]. W celu uwolnienia metali silniej związanych, w postaci węglanów, tlenków Fe-Mn, czy związanych z substancją organiczną, wykorzystuje się ekstrakcje kwasami. Zwiększenie kwasowości roztworu glebowego powoduje rozpuszczanie wodorotlenków i węglanów oraz zwiększa ogólną rozpuszczalność metali. Często do ekstrakcji wykorzystuje się kwas octowy, jako jeden z najbardziej powszechnych kwasów organicznych występujących w ryzoserferze roślin. Silniejsze działanie mają kwasy nieorganiczne. Uwalniają formy metali potencjalnie przyswajalne, które związane są w kompleksy z tlenkami Fe-Mn oraz substancją organiczną. Kwas solny rozpuszcza duże ilości mikroelementów, znacznie przekraczające potrzeby pokarmowe roślin, przez co ekstrahent ten jest często krytykowany [19]. W Polsce wykorzystuje się metodę z 1M HCl do oceny potencjalnej przyswajalności metali w glebach. Niektórzy autorzy sugerują jednak, że stosowanie kwasu solnego o tak wysokim stężeniu pozwala jedynie określić zawartość zbliżoną do ogólnej. Proponuje się zastąpienie 1M HCl roztworem o niższym stężeniu: 0,1M HCl [20÷22].

Udział Mo w ekstraktach wodnych z osadów (SS) i kompostów (C) był niski (0,1 mg kg⁻¹ s.m.) (Tab. 2). W ekstraktach wodnych z gleb, molibden znajdował się poniżej granicy oznaczalności. Podobnie, wymywalność molibdenu przy wykorzystaniu 0,1M HCl była bardzo niska i zbliżona dla wszystkich gleb, niezależnie od sposobu nawożenia. Udział formy wymywanej tym ekstrahentem z osadów ściekowych i kompostów był zbliżony. Natomiast ilość molibdenu, która została wymyta 1M HCl była największa, w porównaniu do pozostałych ekstrahentów. Nieco niższa dla gleb bez nawożenia (0,43 mg kg⁻¹ s.m.), niż dla gleb nawożonych (około 0,5 mg kg⁻¹ s.m.). Największy stopień wymycia Mo z osadów i kompostów stwierdzono przy wykorzystaniu 1M HCl, rzędu 20–30% (Tab. 2). Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że wymywanie molibdenu z gleb przebiega stopniowo, w zależności od warunków środowiska.

W pracy przeprowadzono analizę statystyczną wyników, w celu określenia wpływu wybranych parametrów gleby, osadu czy kompostu na wymywalność molibdenu. Zbadano zależność między zawartością formy wymywanej a ogólną (korelacja liniowa). Przeprowadzono również analizę regresji wielokrotnej, gdzie zmienną zależną był udział formy wymywanej, natomiast zmiennymi niezależnymi: ogólna zawartość Mo, odczyn (pH) i zawartość substancji organicznej (OM). Wyniki analizy statystycznej przedstawiono w Tablicy 2.

Tablica 2

Współczynnik dopasowania (r , $p \leq 0,05$) zależności udziału form wymywalnych Mo od zawartości ogólnej w podłożu (Mo_{total}), pH i substancji organicznej (OM)

Ekstrahent	G1	G2	G3	SS	C
H ₂ O					
$Mo_{(H_2O)} = (Mo_{total})$	-	-	-	-0,328	0,580
$Mo_{(H_2O)} = (pH)$	-	-	-	0,506	-0,811
$Mo_{(H_2O)} = (OM)$	-	-	-	0,711	0,735
$Mo_{(H_2O)} = (Mo_{total}) + (pH)$	-	-	-	0,708	0,831
$Mo_{(H_2O)} = (Mo_{total}) + (OM)$	-	-	-	0,773	0,764
$Mo_{(H_2O)} = (Mo_{total}) + (pH) + (OM)$	-	-	-	0,922	0,950
0,1M HCl					
$Mo_{(0,1MHCl)} = (Mo_{total})$	-0,377	-0,273	0,141	-0,254	0,597
$Mo_{(0,1MHCl)} = (pH)$	0,281	-0,330	0,127	0,076	-0,345
$Mo_{(0,1MHCl)} = (OM)$	-0,380	-0,515	-0,420	0,384	-0,714
$Mo_{(0,1MHCl)} = (Mo_{total}) + (pH)$	0,497	0,454	0,282	0,298	0,730
$Mo_{(0,1MHCl)} = (Mo_{total}) + (OM)$	0,427	0,515	0,479	0,453	0,427
$Mo_{(0,1MHCl)} = (Mo_{total}) + (pH) + (OM)$	0,594	0,558	0,540	0,462	0,832
1M HCl					
$Mo_{(1MHCl)} = (Mo_{total})$	0,265	-0,204	0,194	0,440	0,452
$Mo_{(1MHCl)} = (pH)$	-0,185	-0,221	0,019	0,710	0,253
$Mo_{(1MHCl)} = (OM)$	0,013	-0,621	-0,594	0,431	-0,112
$Mo_{(1MHCl)} = (Mo_{total}) + (pH)$	0,341	0,320	0,245	0,838	0,598
$Mo_{(1MHCl)} = (Mo_{total}) + (OM)$	0,312	0,640	0,675	0,626	0,336
$Mo_{(1MHCl)} = (Mo_{total}) + (pH) + (OM)$	0,356	0,641	0,693	0,896	0,730

G1 – gleba nienawożona; G2 – gleba nawożona kompostem; G3 – gleba nawożona osadem ściekowym; SS – osada ściekowy; C – kompost osadowy

Z uwagi na uzyskanie wyników poniżej granicy oznaczalności w ekstraktach wodnych nie przeprowadzono analizy statystycznej dla tych próbek. Na podstawie współczynników dopasowania (r) można stwierdzić, że na wymywalność molibdenu w nieznacznym stopniu wpływa zawartość ogólna tego metalu w glebie (Tab. 2). Po uwzględnieniu dodatkowych czynników, takich jak odczyn pH i zawartość substancji organicznej (OM), nieco zwiększył się współczynnik dopasowania (r). Może to świadczyć o wpływie obu czynników na mobilność molibdenu. Uzyskane wyniki analizy statystycznej nie są jednoznaczne, gdyż gleby cha-

rakteryzowały się zbliżonym odczynem (6,0–6,6) i niewielkim rozrzutem zawartości materii organicznej (1,4–3,1% s.m.). Trudno w takim przypadku ocenić faktyczny wpływ obu czynników.

Dla osadów ściekowych stwierdzono natomiast wystąpienie korelacji dodatniej między uwalnianiem Mo przez H_2O i 1M HCl, a zawartością ogólną metalu, pH i OM (odpowiednio $r=0,922$ i $0,896$) (Tab. 2). Podobne wyniki uzyskano w przypadku kompostów. Dla wszystkich ekstraktów stwierdzono wystąpienie korelacji dodatniej między stopniem wymycia, a zawartością ogólną, odczynem i OM (odpowiednio $r=0,950$, $0,832$ i $0,730$).

Podsumowanie

Osady ściekowe i komposty charakteryzowały się ponad dwukrotnie większym udziałem molibdenu niż gleby. Mimo to udział form mobilnych tego metalu w glebach był zbliżony, niezależnie od rodzaju nawożenia. Wymywalność molibdenu zależała od mocy zastosowanego ekstrahentu. Najniższe stężenie molibdenu uzyskano w ekstraktach wodnych, najwyższe w 1M HCl. Uzyskane wyniki nie potwierdzają założenia, że zwiększenie kwasowości zmniejsza rozpuszczalność tego metalu. Wydaje się jednak, że wykorzystanie tak wysokich stężeń kwasu solnego spowodowało uwolnienie molibdenu.

Z przeprowadzonej analizy statystycznej wynika, że na wymywanie molibdenu z osadów i kompostów wpłynęła zawartość ogólna metalu, odczyn i zawartość substancji organicznej. W przypadku wymywalności z gleb, wpływ tych czynników nie został jednoznacznie określony.

Literatura

- Ociepa E., Ociepa-Kubicka A., Okoniewska E., Lach J.: *Immobilizacja cynku i kadmu w glebach w wyniku stosowania substratów odpadowych*, Annual Set The Environment Protection – Rocznik Ochrona Środowiska, 15, 2013, 1772–1786.
- Ociepa E., Lach J., Ociepa A.: *Wpływ nawożenia gleb węglem brunatnym i preparatami wykonanymi na bazie węgla brunatnego na zmianę rozpuszczalności ołowiu i cynku w glebach*, Nauka Przyroda Technologie, 5(4), 2011, 1–8.
- Rajmund A., Bożym M.: *Ocena biodostępności metali ciężkich w kompostach i osadach ściekowych z wiejskiej oczyszczalni ścieków w aspekcie przyrodniczego wykorzystania*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2014 (w recenzji).
- Szumski M., Gworek B.: *Metody oznaczania frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 41, 2009, 42–63.
- Karczewska A., Kabała C.: *Metodyka analiz laboratoryjnych gleb i roślin*. Wyd. Akademii Rolniczej we Wrocławiu, Wrocław, 2008.
- Stanisławska-Gulbiak E.: *Wpływ niektórych czynników glebowych na efekty dolistnego nawożenia rzepaku ozimego molibdenem*, Annales UMCS, 13, 4, 2008, 65–71.
- Wróbel S., Nowak W.: *Reakcja buraka cukrowego na nawożenie molibdenem w zależności od formy chemicznej stosowanych nawozów azotowych*. Fragmenta Agronomica, 27, 4, 2010, 169–179.
- Williams R.J.P., Frausto da Silva J.J.R.: *The involvement of molybdenum in life*, Biochemical and Biophysical Research Communications 292, 2002, 293–299.
- He Z.L.L., Yang X.E., Stoffella P.J.: *Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment*, Journal of Trace Elements in Medicine and Biology, 19, 2005, 125–140.
- Kabata-Pendias A., Pendias H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*, PWN, Warszawa 1999.
- Piaseczna A.: *Molibden i cyna w glebach Polski*, Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, 450, 2012, 75–82.
- Bibak A., Borggard O.K.: *Molybdenum adsorption by aluminium and iron oxides and humic acid*, Soil Science, 158, 1994, 323–328.
- Goldberg S., Forster H.S.: *Factors affecting molybdenum adsorption by soils and minerals*, Soil Science, 163, 1998, 109–114.
- PN-EN 12457–2:2006 “Charakteryzowanie odpadów -- Wymywanie -- Badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów -- Część 2: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości)”.
- Abd El-Azeem SAM., Ahmad M., Usman A.R.A., Kim K.R., Oh S.E., Lee S.S., Ok Y.S.: *Changes of biochemical properties and heavy metal bioavailability in soil treated with natural liming materials*, Environmental Earth Sciences, 70, 2013, 3411–3420.
- Greiner A.: *Normy zawartości metali ciężkich w glebach w Polsce i UE w kontekście ich mobilności w warunkach presji urbanistycznej*. Ekotoksikologia w Ochronie Środowiska 2008, Wyd. PZITS Oddział Dolnośląski, 2008, 121–128.
- Seguin, V., Gagnon, C., Courchesne, F.: *Changes in water extractable metals, pH and organic carbon concentrations at the soil-root interface of forested soils*, Plant and Soil, 260, 2004, 1–17.
- Rao C.R.M., Sahuquillo A., Lopez Sanchez J.F.: *A review of the different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials*, Water Air Soil Pollution, 189, 2008, 291–333.
- Mercik S. (red.): *Chemia rolna. Podstawy teoretyczne i praktyczne*, Wyd. SGGW, Warszawa 2004.
- Chen S., Sun L., Chao L., Zhou Q, Sun T.: *Estimation of lead bioavailability in smelter-contaminated soils by single and sequential extraction procedure*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 82, 2009, 43–47.
- Meers E., Du Laing G., Unamuno V., Ruttens A., Vangronsveld J., Tack F.M.G., Verloo M.G.: *Comparison of cadmium extractability from soils by commonly used single extraction protocols*, Geoderma, 141, 2007, 247–259.
- Lu A.X., Zhang S.Z., Shan X.Q., Wang S.X., Wang Z.W.: *Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth element in soils*, Chemosphere 54, 2003, 54–63.

*Dr inż. Marta BOŻYM ukończyła studia magisterskie na kierunku chemia, jest absolwentką Wydziału Matematyczno-Fizyczno-Chemicznego Uniwersytetu Opolskiego (1998). Dodatkowo w 2005 roku ukończyła studia inżynierskie na kierunku inżynieria środowiska, jest absolwentką Wydziału Mechanicznego Politechniki Opolskiej. Doktorat obroniła na Uniwersytecie Przyrodniczym we Wrocławiu (2006). Obecnie pracuje na Wydziale Mechanicznym Politechniki Opolskiej. Zainteresowania naukowe: migracja metali ciężkich w środowisku, zagospodarowanie odpadów komunalnych i przemysłowych, wykorzystanie osadów ściekowych. Jest autorem ponad 50 artykułów naukowych i autorem lub współautorem ponad 50 referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych.
e-mail: m.bozym@po.opole.pl, tel. 77 449 8381

Mgr inż. Agnieszka RAJMUND ukończyła studia na kierunku Inżynieria Środowiska w 2005 roku ze stopniem magistra inżyniera na wydziale Inżynierii Środowiska na Politechnice Wrocławskiej. Obecnie pracuje w Instytucie Technologiczno-Przyrodniczym, Dolnośląskim Ośrodku Badawczym we Wrocławiu. Zainteresowania naukowe: wykorzystanie osadów ściekowych, zagospodarowanie odpadów komunalnych i przemysłowych, migracja zanieczyszczeń do środowiska. Jest autorem lub współautorem ponad 20 artykułów naukowych oraz wdrożeniowych.
e-mail: a.rajmund@itep.edu.pl, tel. 71 367 80 92