

ANALIZA SEKWENCYJNA ZWIĄZKÓW FOSFORU ZAWARTYCH W ODPADOWYCH MATERIAŁACH ORGANICZNYCH

Beata Kuziemska, Stanisław Kalembasa
Akademia Podlaska w Siedlcach

Streszczenie. W badaniach wykorzystano różnego rodzaju odpadowe materiały organiczne świeże i kompostowane (osady z dwóch oczyszczalni ścieków – z Siedlec i Łukowa oraz kurzeniec od brojlerów). Całkowitą zawartość fosforu oznaczono metodą ICP-AES po wcześniejszej mineralizacji materiałów „na sucho” w piecu muflowym w temperaturze 450°C. Frakcje omawianego pierwiastka wydzielono stosując analizę sekwencyjną metodą Changa-Jacksona z późniejszymi modyfikacjami. Całkowita zawartość fosforu zależała od pochodzenia materiału organicznego (największą stwierdzono w osadzie złożonym w 85% ze ścieków komunalnych i w 15% ze ścieków przemysłowych, natomiast najmniejszą w kurzeńcu). Suma fosforu wyekstrahowanego w poszczególnych frakcjach stanowiła większy procentowy udział niż ilość fosforu nie ulegającego ekstrakcji.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, kurzeniec, frakcje fosforu

WSTĘP

Fosfor jest jednym z najważniejszych składników pokarmowych roślin. Ilość fosforu w formach przyswajalnych dla roślin w glebie mieści się w zakresie od 0,0002 do 0,008% P i jest niewystarczająca do pokrycia ich wymagań pokarmowych, co stwarza konieczność nawożenia tym składnikiem. Do wzbogacenia gleby w fosfor – oprócz mineralnych nawozów fosforowych – stosuje się różnego rodzaju odpadowe materiały organiczne, np.: osady ściekowe, kurzeniec itp. Najwięcej omawianego makroelementu zawierają osady ściekowe, średnio około 30,1 g·kg⁻¹ s.m., znacznie mniej kurzeniec, średnio około 6,6 g·kg⁻¹ s.m. [Maćkowiak 2000, Czapla i in. 2004]. Należy przypuszczać, że wymienione materiały organiczne oprócz zróżnicowanych zawartości fosforu całkowitego zawierają też różne jego frakcje i inną w nich zawartość fosforu [Czapla i in. 2004].

W komunalnych osadach ściekowych fosfor występuje głównie w formie związków organicznych nieprzyswajalnych dla roślin, a ich rozkład przebiega powoli [Krzywy i in. 2000, 2002]. W kurzeniu pochodzącym od brojlerów duża ilość azotu, fosforu i potasu występuje w formach bezpośrednio dostępnych dla roślin [Mazur i Wojtas 1983].

Celem badań było określenie ilości fosforu zawartego w różnych związkach (frakcjach) wybranych odpadowych materiałów organicznych.

MATERIAŁ I METODY

Do badań wybrano materiały organiczne różniące się zarówno pochodzeniem, jak i składem chemicznym (tab. 1), co omówiono we wcześniejszej pracy [Kalembasa i Kuziemska 2006].

Tabela 1. Skład chemiczny materiałów organicznych
Table 1. Chemical composition of organic materials

Oznaczany składnik Component	Materiał organiczny – Organic materials		
	Osad z Siedlec Sludge from Siedlce	Osad z Łukowa Sludge from Łuków	Kurzeniec Broiler droppings
	Sucha masa – Dry matter, g·kg ⁻¹		
	180	150	400
N	50,5	41,0	16,8
P	26,68	26,02	22,65
K g·kg ⁻¹ s.m.	4,28	4,48	20,0
Ca g·kg ⁻¹ D.M.	39,58	25,07	39,19
Mg	8,42	5,30	6,96
Zn	1276,8	908,5	295,6
Cd mg·kg ⁻¹ s.m.	1,99	1,45	15,2
Cu mg·kg ⁻¹ D.M.	137,7	76,3	54,1

Przeanalizowano dwa osady ściekowe pochodzące z: oczyszczalni ścieków w Siedlcach (ścieki komunalne – 85% i przemysłowe – 15%) i z oczyszczalni w Łukowie (ścieki komunalne – 70% i przemysłowe – 30%, głównie z przemysłu mięsnego) oraz kurzeniec pochodzący z fermi brojlerów.

Analizowano zarówno materiały organiczne świeże, jak i po trwającym 6 miesięcy procesie kompostowania. Badano po 10 prób każdego z materiałów – łącznie 60 prób odpadowych materiałów organicznych. Całkowitą zawartość fosforu oznaczono metodą ICP-AES po wcześniejszej mineralizacji osadów i kurzenia „na sucho” w piecu mufowym w temperaturze 450°C [Szczepaniak 1996]. Następnie w celu strącenia krzemionki, rozpuszczenia węglanów i tlenków próby zalano roztworem HCl (1:1) i odparowano do sucha na łaźni piaskowej. Tak przygotowany „popiół czysty” rozpuszczono w 10% roztworze [Szczepaniak 1996].

Fracje badanego pierwiastka wydzielono z prób powietrznie wysuszonych, stosując sekwencyjną metodę ekstrakcji Changa-Jacksona z późniejszymi modyfikacjami Petersena i Coreya [Hesse 1971].

Wydzielono następujące frakcje:

- P-lab. (labilny): fosfor labilny, frakcja związków fosforu łatwo rozpuszczalnych, wyekstrahowana za pomocą 0,1 M roztworu NH_4Cl ,
- P-Al: fosfor w fosforanach glinu, wyekstrahowany za pomocą 0,5 M roztworu NH_4F ,
- P-Fe: fosfor w fosforanach żelaza, wyekstrahowany za pomocą 0,1 M roztworu NaOH ,
- P-red. (zredukowany): wyekstrahowany za pomocą 0,3 M roztworu cytrynianu sodu i ditionitu sodu,
- P-okl. (okludowany): frakcja fosforanów okludowanych, zaabsorbowanych na powierzchni cząsteczek mineralnych, wyekstrahowana za pomocą 0,1 M roztworu NaOH ,
- P-Ca: fosfor w fosforanach wapnia, wyekstrahowany za pomocą 0,25 M H_2SO_4 .

Przy oznaczaniu powyższych frakcji wprowadzono pewne modyfikacje:

- podniesiono wartość pH roztworu fluorku amonowego służącego do ekstrakcji fosforanów glinu z wartości pH 7,0 do 8,5, gdyż przy niższej wartości pH w wyciągu oprócz oczekiwanej frakcji P-Al znajdowały się również znaczne ilości fosforu związanego z żelazem; podwyższenie wartości pH do 8,5 pozwala na selektywne oznaczenie wymienionych form [Szkolnicka-Roszyk 1971];
- zamiast 17-godzinnego wytrząsania materiałów organicznych z roztworem ekstrakcyjnym, przy oznaczeniu fosforanów żelaza wprowadzono 5-godzinne wytrząsanie i powtórne 3-godzinne wytrząsanie w dniu następnym [Szkolnicka-Roszyk 1971].

W tak przygotowanych roztworach zawartość fosforu w poszczególnych frakcjach, podobnie jak zawartość fosforu całkowitego, oznaczono metodą ICP-AES.

Na podstawie różnicy pomiędzy zawartością fosforu całkowitego oznaczonego po mineralizacji na sucho a sumą frakcji fosforu wyekstrahowanego metodą Changa-Jacksona z późniejszymi modyfikacjami wyliczono ilość fosforu nie ulegającego ekstrakcji.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie analizą wariancji z wykorzystaniem rozkładu F-Fishera-Snedecora według programu F.R. Anal. Var 4.1, a wartość $\text{NIR}_{0,05}$ wyliczono według testu Tukeya.

WYNIKI I DYSKUSJA

Całkowita zawartość fosforu w analizowanych materiałach organicznych (tab. 2) była najwyższa w przefermentowanych osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków w Siedlcach i Łukowie, a najniższa w świeżym kurzeńcu i świeżym osadzie z Łukowa. Mogło to być spowodowane tym, że osady ściekowe zawierają pozostałości obumarłych mikroorganizmów, w których występują znaczne ilości fosforu, a również wzrostem ilości środków piorących zużywanych w ciągu ostatnich lat w Polsce oraz innych substancji zawierających omawiany pierwiastek. Uzyskane wyniki są porównywalne z wynikami wcześniejszych badań [Kalembasa i in. 2002].

Suma fosforu w związkach ekstrahowanych była istotnie największa w osadach ściekowych przefermentowanych z Siedlec i wynosiła $24,50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. w stosunku do pozostałych analizowanych materiałów organicznych.

Tabela 2. Zawartość frakcji fosforu w materiałach organicznych, mg·kg⁻¹ s.m.
Table 2. Content of phosphorus fraction in organic materials, mg·kg⁻¹ D.M.

Zawartość Content	Pochodzenie materiału organicznego – Organic material origin									
	Materiały organiczne świeże Fresh organic material					Materiały organiczne przefermentowane Fermented organic material				
	Osad z Siedlece Sludge from Siedlece	Osad z Łukowa Sludge from Łuków	Kurzeniec Broiler drop- pings	Średnia Mean	Osad z Siedlece Sludge from Siedlece	Osad z Łukowa Sludge from Łuków	Kurzeniec Broiler drop- pings	Średnia Mean	Osad z Siedlece Sludge from Siedlece	Osad z Łukowa Sludge from Łuków
Frakcje – Fractions:										
P-lab.	4,40	3,84	7,44	5,25	6,37	5,62	6,52	6,17		
P-Al	10,49	5,12	3,28	6,30	10,87	5,53	3,98	6,79		
P-Fe	1,39	6,35	0,50	2,75	2,36	6,34	0,24	2,98		
P-red.	2,99	2,70	3,63	3,11	3,89	3,91	2,48	3,43		
P-okl.	0,07	0,153	0,05	0,55	0,09	0,17	0,04	0,10		
P-Ca	1,34	0,396	2,65	2,65	0,92	0,63	3,00	1,52		
Suma frakcji – Sum of the fractions	20,68	18,56	17,55	18,93	24,50	22,20	16,26	20,99		
P całkowity – P total	26,69	22,66	22,60	23,98	32,10	31,86	23,44	29,13		
P ekstrahowany – P-extracted, %	77,47	71,34	77,47	75,43	76,31	69,69	69,37	71,79		
P nieekstrahowalny – P non-extracted, %	22,53	28,66	22,53	24,57	23,69	30,31	30,63	28,21		
NIR _{0,05} – LSD _{0,05} dla – for:										
fermentacji – fermentation										ni – ns
pochodzenia materiału organicznego – organic material origin										ni – ns
rodzaju frakcji – fraction										0,493
interakcji – interaction:										0,858
pochodzenie materiału organicznego x fermentacja – organic material origin x fermentation										ni – ns
fermentacja x pochodzenie materiału – fermentation x organic material origin										ni – ns
rodzaj frakcji x fermentacja – fraction x fermentation										ni – ns
fermentacja x rodzaj frakcji – fermentation x fraction										ni – ns
rodzaj frakcji x pochodzenie materiału organicznego – fraction x organic material origin										1,487
pochodzenie materiału organicznego x rodzaj frakcji – organic material origin x fraction										1,207

ni – ns – różnica nieistotna – non-significant difference

P-lab. – P labilny – P labile, P-red. – P zredukowany – P reduced, P-okl. – P okludowany – P occluded

Nie stwierdzono istotnych różnic w zawartości fosforu całkowitego w materiałach przefermentowanych w stosunku do materiałów świeżych, co nie pokrywa się z badaniami innych autorów [Kuczewski 2002].

W przypadku kurzenia większą ilość fosforu wyekstrahowano w materiale świeżym niż przefermentowanym, co tłumaczyć można pewnym unieruchomieniem omawianego pierwiastka, zachodzącym w czasie procesu fermentacji (powstawaniem połączeń trudno rozpuszczalnych, nieekstrahowalnych metodą Changa-Jacksona), co potwierdzają badania Kalembasy i Podgajnej [2001]. Tłumaczyć to można również faktem, iż do paszy używanej do skarmiania kurcząt dodaje się dodatki mineralne zawierające łatwo rozpuszczalne fosforany.

W osadach ściekowych świeżych, jak i przefermentowanych, pochodzących z oczyszczalni ścieków w Siedlcach i Łukowie (tab. 3), główną frakcją fosforu ekstrahowanego stanowił fosfor odpowiednio występujący w fosforanach glinu (P-Al) i fosforanach żelaza (P-Fe), co wynika z faktu stosowania różnych koagulantów w poszczególnych oczyszczalniach.

W kurzeniu świeżym i przefermentowanym główną frakcją omawianego pierwiastka stanowił fosfor labilny (P-lab.). W omawianych materiałach odpadowych istotnie najmniejszą ilość fosforu ekstrahowanego w stosunku do innych frakcji stanowiła frakcja fosforu okludowanego (P-okl.).

Zawartość procentowa fosforu ekstrahowanego była porównywalna we wszystkich analizowanych materiałach (tab. 2) i wynosiła odpowiednio od 69,37% fosforu całkowitego (kurzeniec przefermentowany) do 77,47% (osad z Siedlec i kurzeniec świeży).

W osadzie ściekowym świeżym i przefermentowanym, pochodzącym z oczyszczalni ścieków w Siedlcach, największy procentowy udział stanowiła frakcja fosforanów glinu w stosunku do fosforu ekstrahowanego i fosforu całkowitego, natomiast w osadzie ściekowym świeżym i przefermentowanym z Łukowa – frakcja fosforanów żelaza (P-Fe), a w kurzeniu – frakcja fosforu labilnego.

We wszystkich omawianych materiałach organicznych, zarówno świeżych, jak i po 6-miesięcznej fermentacji, najmniejszy procentowy udział stanowiła frakcja fosforu okludowanego.

W podsumowaniu można stwierdzić, że zawartość fosforu w poszczególnych frakcjach istotnie różnicowało pochodzenie materiałów organicznych. Zawartość poszczególnych frakcji fosforu ekstrahowanego metodą Changa-Jacksona w analizowanych materiałach organicznych można przedstawić w następujących szeregach:

- osad ściekowy z Siedlec (świeży i przefermentowany):
P-Al > P-lab. > P-red. > P-Fe > P-Ca > P-okl.,
- osad ściekowy z Łukowa (świeży):
P-Fe > P-Al > P-lab. > P-red. > P-Ca > P-okl.,
- osad ściekowy z Łukowa (przefermentowany):
P-Fe > P-lab. > P-Al > P-red. > P-Ca > P-okl.,
- kurzeniec świeży:
P-lab. > P-red. > P-Al > P-Ca > P-Fe > P-okl.,
- kurzeniec przefermentowany:
P-lab. > P-Al > P-Ca > P-red. > P-Fe > P-okl.

Z powyższych szeregów wynika, że zarówno kurzeniec świeży, jak i przefermentowany są źródłem fosforu bezpośrednio przyswajalnego przez rośliny, co stwierdzają wcześniejsze badania [Kalembasa i in. 2001].

Tabela 3. Udział poszczególnych frakcji fosforu w stosunku do fosforu ekstrahowalnego i fosforu całkowitego, %
 Table 3. Share of respective fractions of phosphorus to extractable and total phosphorus, %

Frakcje Fractions	Pochodzenie materiału organicznego – Organic material origin											
	Materiały organiczne świeże Fresh organic material						Materiały organiczne przefermentowane Fermented organic material					
	Osad z Siedlce Sludge from Siedlce		Osad z Łukowa Sludge from Łuków		Kurzeniec Broiler droppings		Osad z Siedlce Sludge from Siedlce		Osad z Łukowa Sludge from Łuków		Kurzeniec Broiler droppings	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
P-lab.	21,27	16,48	22,07	14,78	42,41	32,86	26,02	19,85	25,31	17,63	40,13	27,83
P-Al	50,72	39,30	27,56	19,65	18,67	14,46	44,38	33,86	24,92	17,36	24,47	16,98
P-Fe	6,72	5,20	34,21	24,40	2,85	2,21	9,62	7,34	28,54	19,89	1,46	1,02
P-red.	14,47	11,22	14,58	10,40	20,67	16,02	15,87	12,11	17,61	12,28	15,25	10,58
P-okł.	0,34	0,26	0,82	0,59	0,30	0,23	0,37	0,29	0,79	0,55	0,26	0,18
P-Ca	6,48	5,01	2,13	1,52	15,10	11,69	3,74	2,86	2,83	1,98	18,43	12,78
P-ekstrahowalny i P-całkowity P-extractable and P-total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

A – w stosunku do fosforu ekstrahowalnego – as a ratio to extractable phosphorus

B – w stosunku do fosforu całkowitego – as a ratio to total phosphorus
 objaśnienia w tabeli 2 – explanations, see Table 2

WNIOSKI

1. Zawartość fosforu w poszczególnych frakcjach uzależniona była istotnie od pochodzenia badanego materiału organicznego.
2. Największą ilość fosforu labilnego wyekstrahowano w kurzeńcu (świeżym i przefermentowanym).
3. We wszystkich materiałach organicznych największy udział stanowiła frakcja fosforu okludowanego.
4. W całkowitej ilości fosforu, fosfor wyekstrahowany z badanych materiałów metodą Changa-Jacksona stanowił większy procentowy udział niż fosfor niewyekstrahowany.

PIŚMIENNICTWO

- Czapla J., Gotkiewicz B., Klasa A., 2004. Osady ściekowe jako źródło fosforu dla roślin warzywniczych. Pr. Nauk. AE we Wrocławiu, Chemia „Związki fosforu w chemii, rolnictwie, medycynie i ochronie środowiska” 1017, 231-241.
- Hesse P.R., 1971. A textbook of soil chemical analysis. John Murray, 296-297.
- Kalembasa S., Kalembasa D., Kuziemska B., Symanowicz B., Wiśniewska B., 2002. Zawartość fosforu w nawozach i materiałach organicznych. Nawozy i Nawożenie 4(13), 42-52.
- Kalembasa S., Kuziemska B., 2006. Wpływ zanieczyszczenia gleby niklem na plon kukurzyki polskiej. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 512, 297-304.
- Kalembasa S., Podgajna G., 2001. Zawartość fosforu i jego frakcje w pomoci brojlerów. Zesz. Probl. Post. Nauk. Rol. 475, 287-295.
- Krzywy E., Wołoszyk Cz., Iżewska A., 2000. Wartość nawozowa komunalnych osadów ściekowych. PTIE Oddział Szczeciński, 63.
- Krzywy E., Wołoszyk Cz., Iżewska A., 2002. Produkcja i rolnicze wykorzystanie kompostów z osadu ściekowego z dodatkiem różnych komponentów. PTIE Oddział Szczeciński, 39.
- Kuczewski K., 2002. Komposty na bazie pomiotu kurzego. Zesz. Nauk. AR we Wrocławiu, Rolnictwo 448, 26-67.
- Maćkowiak Cz., 2000. Nawozowa użyteczność osadów ściekowych w świetle badań IUNG. Przyrodnicze użytkowanie osadów ściekowych. Mat. Terenowej Konf. Nauk. Tech., Puławy – Lublin – Jeziorko, 35-40.
- Mazur T., Wojtas A., 1983. Zawartość suchej masy i makroskładników w pomoci drobiowym. Rocz. Glebozn. 34(3), 113-119.
- Szczepaniak W., 1996. Metody instrumentalne w analizie chemicznej. Wyd. Nauk. PWN Warszawa.
- Szkolnicka-Roszyk S., 1971. O pewnych modyfikacjach metody oznaczania niektórych form fosforu glebowego. Rocz. Glebozn. 22(1), 147-158.

SEQUENTIAL ANALYSIS OF PHOSPHORUS COMPOUNDS IN ORGANIC WASTE MATERIALS

Abstract. The research involved the use of a variety of organic waste materials, fresh and composted, including: sludge from two sewage treatment plants, from Siedlce and Łuków, and broiler droppings. A total content of phosphorus was determined using the ICP-AES method following a dry mineralization of materials in muffle oven at 450°C. The fractions of phosphorus were separated using the Chang-Jackson sequential analysis

with further modifications. The total phosphorus content depended on the origin of organic material. The highest content was determined in the sludge 85% of which was municipal waste and 15% – industrial waste and the lowest – broiler droppings. The sum of extracted phosphorus in respective fractions accounted for a higher percentage share than the amount not exposed to extraction.

Key words: sewage sludge, broilers droppings, phosphorus fractions

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 20.09.2007