

## **WPLYW WYBRANYCH SORBENTÓW MINERALNYCH NA PLOWANIE ORAZ ZAWARTOŚĆ KADMU I OŁOWIU W GORCZYCY BIAŁEJ UPRAWIANEJ NA OSADZIE POŚCIEKOWYM**

***Katarzyna Kozłowska, Aleksandra Badora***

**Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej  
Akademia Rolnicza w Lublinie**

Abstrakt

Badano wpływ obecności zeolitów i selenianów na zmiany składu osadu pościekowego pochodzącego z oczyszczalni ścieków „Hajdów” oraz wpływ tych sorbentów na wzrost, rozwój i plonowanie gorczycy białej odmiany „Borowska” oraz zmiany w składzie pierwiastkowym w badanych roślinach.

Stwierdzono, że dodatek zeolitów do podłoża wpłynął na zmniejszenie zawartości Cd w osadzie, a także na znaczny wzrost biomasy badanych roślin gorczycy. Zastosowane środki immobilizacyjne wpłynęły na zmniejszenie koncentracji kadmu i ołowiu w roślinach.

Słowa kluczowe: sorbenty mineralne, kadm, ołów, osad pościekowy, gorczyca biała.

## **INFLUENCE OF SOME MINERAL SORBENTS ON THE YIELD OF WHITE CHARLOCK PLANTS GROWING ON SLUDGE CONTAMINATED WITH HEAVY METALS**

***Katarzyna Kozłowska, Aleksandra Badora***

**Chair of Agriculture and Enviromental Chemistry  
Agricultural University of Lublin**

Abstract

In the present study the influence of different binding agents (zeolites and selenites) on changes in the composition of sludge from the Hajdów wastewater and sewage treatment plant as well

---

prof. dr hab. Aleksandra Badora, Katedra Chemii Rolnej i Środowiskowej, Akademia Rolnicza w Lublinie, ul. Akademicka 15, 20 – 950 Lublin, e-mail: [aleksandra.badora@ar.lublin.pl](mailto:aleksandra.badora@ar.lublin.pl).

as the effect of these binding agents on growth, development, yield and modification of the chemical composition of cv. Borowska white charlock were investigated.

It was observed that zeolites present in the substratum caused a considerable decrease of the cadmium content in the sludge and a large increase of biomass of plants. The mineral sorbents also depressed cadmium and lead concentration in white charlock plants.

Key words: mineral sorbents, cadmium, lead, sludge, white charlock.

## WSTĘP

Osady pościekowe z oczyszczalni ścieków zawierają często znaczne ilości składników pokarmowych niezbędnych dla roślin, ale również mogą występować w nich metale ciężkie toksyczne dla organizmów żywych, a także czynniki chorobotwórcze, ograniczające możliwości ich przyrodniczego zagospodarowania (FILIPEK 2004). Dlatego też składowanie osadów ściekowych może stwarzać zagrożenie dla środowiska. Niezbędne jest więc opracowanie metod utylizacji osadów, a jednocześnie wykorzystanie składników pokarmowych w nich zawartych i zapewnienie bezpieczeństwa dla środowiska (RUTKOWSKA i in. 2004).

Zeolity są to uwodnione glinokrzemiany, które charakteryzują się wieloma właściwościami fizykochemicznymi, takimi jak: duża pojemność sorpcyjna i jonowymienna, selektywność jonowymienna, właściwości sita molekularnego, aktywność katalityczna oraz termostabilność strukturalna w temp. do 700–750°C (ANIŁAK i in. 2000, WASIAK i in. 2001, BADORA i in. 2005). Dzięki tym właściwościom zeolity znalazły zastosowanie w różnych dziedzinach życia, m. in. w oczyszczaniu wody i ścieków, unieszkodliwianiu różnych odpadów, a także usuwaniu metali ciężkich (WASIAK i in. 2001, BADORA 2003, BADORA i in. 2005).

Selen może oddziaływać z metalami ciężkimi, tworząc związki kompleksowe i powodując zmniejszenie ich szkodliwości. Stwierdzono, że może on powodować większy lub mniejszy detoksykujący efekt w zależności od indywidualnych cech organizmu oraz rodzaju użytego metalu (PAZURKIEWICZ-KOCOT i in. 2002).

Celem pracy było określenie wpływu zastosowanych środków immobilizacyjnych, takich, jak zeolity i seleniany (VI), na ograniczenie toksyczności kadmu i ołowiu w osadzie ściekowym, a także określenie plonów roślin i niektórych stosunków między pierwiastkami w roślinach gorczyca białej.

## MATERIAŁ I METODY

Badania przeprowadzone w Katedrze Chemii Rolnej i Środowiskowej Akademii Rolniczej w Lublinie oparto na ścisłym doświadczeniu wazonowym. Schemat doświadczenia obejmował 4 warianty, każdy w 3 powtórzeniach. Podłoże stanowił

osad pościekowy pochodzący z oczyszczalni ścieków „Hajdów” w Lublinie, wymieszany z jałowym piaskiem w stosunku 1,5 kg osadu : 0,5 kg piasku. Jednostką eksperymentalną był wazon zawierający 2 kg powietrznie suchej masy podłoża. W osadzie wyjściowym stwierdzono wysoką zawartość substancji organicznej (60,5%) oraz pH 5,8 (oznaczone w 1 mol  $\text{KCl} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) i 6,1 (oznaczono w 6,1 w 0,01 mol  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Zawartość kadmu w osadzie wynosiła  $15,81 \text{ mg Cd} \cdot \text{kg}^{-1}$ , a ołowiu  $3,16 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Jako środki immobilizacyjne zastosowano zeolity (klinoptylolit), w ilości  $10 \text{ g zeolitu} \cdot \text{kg}^{-1}$  osadu i  $20 \text{ g zeolitu} \cdot \text{kg}^{-1}$  osadu, oraz selen, w ilości  $1 \text{ mg Se} \cdot \text{kg}^{-1}$  osadu, w postaci  $\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ .

Rośliną testową była gorczyca biała odmiany „Borowska”. Do każdego wazonu wprowadzono 12 nasion, a po wejściu roślin w fazę wschodów, zredukowano ich liczbę do 6. Roślinom zapewniono we wszystkich obiektach identyczne warunki wzrostu i rozwoju, aż do stadium kwitnienia.

Po zakończeniu doświadczenia rośliny ścięto i określono świeżą i suchą masę części nadziemnych oraz suchą masę korzeni. Wyszuszony materiał roślinny zmineralizowano „na mokro” w mieszaninie mocnych kwasów  $\text{HNO}_3$  i  $\text{HClO}_4$ . W użytych mineralizatach dokonano pomiaru zawartości: K, Ca, Mg, Zn, Mn, Fe oraz Cd i Pb metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (ASA), a także Se ogółem metodą generacji wodoroków. Materiał osadowy wysuszono i oznaczono w nim pH w 1 mol  $\text{KCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  oraz 0,01 mol  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{dm}^{-3}$ , zawartość pierwiastków śladowych w 1 mol  $\text{HCl} \cdot \text{dm}^{-3}$  oraz zawartość selenu ogółem, metodą generacji wodoroków.

Analizę wariancji wyników przeprowadzono stosując półprzedziały ufności Tukeya ( $p=0,05$ )

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wartości pH osadu po doświadczeniu nieznacznie wzrosły, jednakże zastosowanie środków immobilizacyjnych nie spowodowało zróżnicowania wartości pH w poszczególnych wariantach doświadczenia (tab. 1). Zastosowanie zeolitów oraz selenianów wpłynęło na zróżnicowanie zawartości aktywnych form kadmu i ołowiu w osadzie. Dodatek środków wiążących wpłynął na obniżenie zawartości kadmu w osadzie, nie były to jednak różnice istotne statystycznie. Świadczy to o dużym pobraniu jonów  $\text{Cd}^{2+}$  przez rośliny i stosunkowo niewielkim wpływie obu zastosowanych środków wiążących na immobilizację tego pierwiastka w podłożu. Na wzrost zawartości ołowiu w osadzie miał wpływ dodatek zeolitów, przy czym ich wyższa dawka dała lepszy efekt immobilizacyjny. Wskazuje to na duże powinowactwo jonów  $\text{Pb}^{2+}$  i zeolitów. Najniższą zawartość ołowiu w podłożu zanotowano w obiekcie 4 (0 + Se) – tabela 1.

Table 1  
Tabela 1Zawartość kadmu, ołowiu, seleniu oraz wartości pH w podłożu po zbiorze gorczycy białej  
The content of cadmium, lead, selenium and values of pH in sludge under white charlock

| Lp. | Obiekty<br>Objects | pH <sub>KCl</sub> | pH <sub>CaCl<sub>2</sub></sub> | Cd<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Pb<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) | Se<br>(mg·kg <sup>-1</sup> ) |
|-----|--------------------|-------------------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1   | 0                  | 6.0               | 6.0                            | 6.7                          | 1.3                          | 0.0                          |
| 2   | 0 + zeolit - 1     | 6.1               | 6.3                            | 5.8                          | 1.4                          | 0.0                          |
| 3   | 0 + zeolit - 2     | 6.2               | 6.2                            | 6.3                          | 1.7*                         | 0.0                          |
| 4   | 0 + Se             | 6.2               | 6.2                            | 6.1                          | 1.0*                         | 1.3                          |
| NIR |                    | -                 | -                              | 2.977                        | 0.535                        | 0.025                        |

Dodatek zeolitów w mniejszej dawce spowodował ponad 70-krotny wzrost świeżej masy roślin w stosunku do kontroli, a w większej dawce – 60-krotny wzrost oraz ok. 20-krotny wzrost suchej masy roślin, zarówno części nadziemnych, jak i korzeni (tab. 2). Podobne tendencje potwierdzają badania BĄDORY (1999, 2005), które wskazują, że zeolity są środkami nietoksycznymi dla roślin i mogą być wykorzystywane w immobilizacji jonów metali toksycznych. Dodatek selenianów nie przyczynił się do różnicowania biomasy roślin gorczycy (tab. 2).

Table 2  
Tabela 2Wpływ środków immobilizacyjnych na wielkość biomasy roślin gorczycy białej  
The influence of binding agents on biomass of white charlock plants

| Lp. | Obiekty - Objects | Części nadziemne<br>Over - ground parts<br>(g) |                           | Sucha masa korzeni<br>Dry mass of roots<br>(g) |
|-----|-------------------|--|---------------------------|--|
|     |                   | świeża masa<br>fresh<br>mass                   | sucha masa<br>dry<br>mass |  |
| 1   | 0                 | 1.46   | 0.38                      | 0.08   |
| 2   | 0 + zeolit - 1    | 104.86   | 12.9                      | 1.53   |
| 3   | 0 + zeolit - 2    | 93.12  | 10.92                     | 1.27   |
| 4   | 0 + Se            | 2.00   | 0.38                      | 0.07   |

Wprowadzenie zeolitów do podłoża osadowego wpłynęło na wzrost akumulacji kadmu w częściach nadziemnych gorczycy, szczególnie w obiekcie 2 (tab. 3). Zastosowane sorbenty obniżyły koncentrację kadmu w korzeniach gorczycy oraz ołowiu zarówno w częściach nadziemnych, jak i w korzeniach.

Natomiast dodatek selenianów wpłynął na ponad 5-krotny wzrost koncentracji Pb w korzeniach roślin gorczycy (tab. 3). We wszystkich wariantach zeolity spowodowały obniżenie zawartości jonów Cd<sup>2+</sup> i Pb<sup>2+</sup> w korzeniach oraz ponad 90%

Table 3  
Tabela 3

Wpływ środków immobilizacyjnych na zawartość Cd, Pb i Se w roślinach gorczycy białej  
The influence of binding agents on Cd, Pb and Se amounts in white charlock plants

| Lp.                                    | Obiekty – Objects | Części nadziemne – Over - ground parts<br>(g·kg <sup>-1</sup> ) |       |      |
|--|-------------------|---|-------|------|
|  |                   | Cd  | Pb    | Se   |
| 1                                      | 0                 | 3.04  | 17.07 | -    |
| 2                                      | 0 + zeolit – 1    | 12.62   | 1.71  | -    |
| 3                                      | 0 + zeolit – 2    | 11.73   | 1.71  | -    |
| 4                                      | 0 + Se            | 5.11  | 5.66  | 2.75 |
| Korzenie – Roots (g·kg <sup>-1</sup> ) |                   |   |       |      |
| 1                                      | 0                 | 23.96   | 7.29  | -    |
| 2                                      | 0 + zeolit – 1    | 21.86   | 4.14  | -    |
| 3                                      | 0 + zeolit – 2    | 21.82   | 5.52  | -    |
| 4                                      | 0 + Se            | 15.15   | 41.67 | 5.30 |

spadek kumulacji ołowiu w częściach nadziemnych gorczycy. Efekt ten potwierdzają dane literaturowe, które wskazują na większe powinowactwo jonów ołowiu z sorbentami mineralnymi oraz jonów kadmu z sorbentami organicznymi, np. z kwasami huminowymi (BADORA 1999, KABATA-PENDIAS i in. 1999, AMIET 2002). Dodatek selenianów spowodował znaczny spadek koncentracji ołowiu w częściach nadziemnych i kadmu w korzeniach oraz znaczny wzrost kumulacji ołowiu w korzeniach gorczycy. Wg KABATY-PENDIAS (1999), interakcja między selenem a poszczególnym metalem zależy od ilościowych proporcji i może ograniczać pobieranie pierwiastków śladowych, a także może dać efekt synergiczny (KABATA-PENDIAS i in. 1999).

Stosunek **K : (Ca + Mg)** w większości wariantów doświadczenia przyjmował wartości optymalne (<2,1). Jedynie w obiekcie 3. dla części nadziemnych uległ znacznemu zawężeniu i wyniósł 0,05. Najwyższe wartości stosunku tych jonów zanotowano w obiektach z selenem zarówno dla części nadziemnych, jak i dla korzeni gorczycy. Analizując stosunek **Fe : Mn**, optymalne wartości zaobserwowano w obiektach 2 i 3 dla części nadziemnych, gdzie zastosowano dodatek zeolitu. Rozszerzenie wartości stosunku Fe : Mn było szczególnie widoczne w korzeniach roślin. Znaczne pobranie żelaza mogło być spowodowane wysoką zawartością substancji organicznej w podłożu. Przypuszczenia te mogą potwierdzać badania BADORY (1999), w których przedstawiono wzrost pobrania tego pierwiastka przez rośliny uprawne na glebach nawożonych organicznie i wapnowanych, w porównaniu z jego pobraniem przez te rośliny z gleby bez wspomnianych czynników nawozowych. Wartości stosunku **Cd : Pb** były zróżnicowane i znacznie rozszerzone w obiektach 2 (0 + zeolit – 1) i 3 (0 + zeolit – 2). Może to potwierdzać tezę, że ołów ma

większe powinowactwo z sorbentami mineralnymi, co mogło z kolei doprowadzić do większej akumulacji Cd w roślinach (BADORA 1999, KABATA-PENDIAS i in. 1999, AMIET 2002). Obecność selenu nie wpłynęła znacząco na pobranie toksycznych pierwiastków przez rośliny (tab.4).

Table 4  
Tabela 4

Wpływ środków immobilizacyjnych na stosunki między pierwiastkami  
w roślinach gorczycy białej  
The influence of binding agents on some ratios in white charlock plants

| Lp.              | Obiekty – Objects | Części nadziemne – Aerial parts |         |         |
|------------------|-------------------|---------------------------------|---------|---------|
|                  |                   | K : (Ca + Mg)                   | Fe : Mn | Cd : Pb |
| 1                | 0                 | 0.3                             | 4.3     | 0.3     |
| 2                | 0 + zeolit - 1    | 0.2                             | 1.6     | 12.9    |
| 3                | 0 + zeolit - 2    | 0.05                            | 1.2     | 18.5    |
| 4                | 0 + Se            | 0.5                             | 4.9     | 1.7     |
| Korzenie – Roots |                   |                                 |         |         |
| 1                | 0                 | 0.3                             | 55.7    | 6.1     |
| 2                | 0 + zeolit - 1    | 0.1                             | 33.9    | 9.7     |
| 3                | 0 + zeolit - 2    | 0.2                             | 40.8    | 7.3     |
| 4                | 0 + Se            | 0.7                             | 58.5    | 0.7     |

## WNIOSKI

1. Zastosowanie wszystkich środków immobilizacyjnych wpłynęło na zmniejszenie zawartości kadmu i ołowiu w podłożu.

2. Dodatek zeolitów w obu dawkach wpłynął na znaczny wzrost biomasy roślin oraz zmniejszenie zawartości ołowiu w częściach nadziemnych i w korzeniach gorczycy białej.

3. Szerokie wartości stosunku Fe : Mn odnotowano w korzeniach badanych roślin. Świadczy to o znacznym pobraniu Fe przez korzenie i niedoborach Mn.

4. Obecność zeolitów w podłożu przyczyniła się do rozszerzenia stosunku Cd : Pb w częściach nadziemnych i w korzeniach gorczycy.

## PIŚMIENNICTWO

AMIET R. 2002. *Immobilisierung der Schwermetalle Zink und Cadmium durch die Bindemittel Polynukleares Keggins-Aluminium, Al-Montmorillonit und Zeolith*. Diplomarbeit, ETH, Zürich, Switzerland.

- 
- ANIELAK A. M., PIASKOWSKI K. 2000. *Zeolity naturalne i ich zastosowanie w oczyszczaniu wody oraz ścieków*. Ekologia i Technika, 8(2): 31 – 41.
- BADORA A. 1999. *Mobilne formy wybranych metali w glebach oraz niektóre aspekty ich immobilizacji*. Rozpr. Nauk. AR w Lublinie.
- BADORA A. 2003. *Wpływ krzemianów i zeolitów na ograniczanie toksyczności niektórych metali*. W: *Obieg pierwiastków w przyrodzie*. T II. Red. B. GWOREK, J. MISIAK, ss. 586-593.
- BADORA A., KOZŁOWSKA K., HUBICKI Z. 2005. *Wpływ klinoptylolitu na wielkość biomasy i niektóre stosunki między pierwiastkami w życie jarym*. J. Elementol., 10(3): 673-681.
- FILIPEK T. 2004. *Wpływ osadu ściekowego z mleczarni i wapna defekacyjnego na wybrane właściwości chemiczne gleby*. Rocz. Glebozn., 55 (3).
- KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.
- PAZURKIEWICZ-KOCOT K., GALAS W. 2000. *Oddziaływanie selenu na akumulację sodu i niektórych metali ciężkich w tkankach Zea mays L.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 473: 211-217
- RUTKOWSKA B., SZULC W., ŁABETOWICZ J. 2004. *Ocena zagrożeń dla środowiska glebowego w warunkach wnoszenia metali ciężkich w komunalnym osadzie ściekowym*. Rocz. Glebozn., 55 (3).
- WASIAK W., RÓŻAŁSKA S. 2001. *Ograniczenie wymywalności metali z odpadów pogalwanicznych przez dodatek klinoptylolitu*. Mat. VII Forum zeolitowego, Wysowa, ss. 79-84.