

WPLYW WYBRANYCH PARAMETRÓW FIZYCZNO-CHEMICZNYCH
OSADU NA ZAWARTOŚĆ NIEORGANICZNYCH FORM FOSFORU
W OSADACH DENNYCH MAŁYCH ZBIORNIKÓW POLIMIKTYCZNYCH

*Hanna Siwek, Małgorzata Włodarczyk,
Danuta Brzostowska-Żelechowska, Marcin Wachowiak*

Katedra Chemii Ogólnej, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin
e-mail: hanna.siwek@agro.ar.szczecin.pl

Streszczenie. Przeprowadzono frakcjonowanie nieorganicznych form fosforu w sześciu osadach pochodzących ze śródpolnych oczek wodnych zlokalizowanych na terenie o różnym stopniu zagospodarowania. Przeprowadzone ekstrakcje pozwoliły na wyodrębnienie następujących frakcji: P uwalniany z osadów w warunkach zredukowanych głównie z połączeń z Fe i Mn, ekstrahowany roztworem NaOH (związany z glinem i kwasami humusowymi) oraz P apatytowy ekstrahowany roztworem HCl. W badanych osadach dodatkowo oznaczono pH i zawartość materii organicznej. Obliczono istotne korelacje między badanymi parametrami.

Słowa kluczowe: osad, fosfor, oczka wodne, materia organiczna, pH

WSTĘP

Intensyfikacja rolnictwa i wiążące się z nią stosowanie dużych dawek nawozów, jest jednym z czynników, który zwiększa zawartość fosforu w wodach powierzchniowych, a tym samym powoduje ich eutrofizację. Jednak o poziomie trofii wód decyduje nie tylko ilość docierającego do zbiornika fosforu, ale także gospodarka jego związkami w zbiorniku. Zasadniczą i niekwestionowaną rolę w procesach transformacji i kumulacji tego pierwiastka w zbiornikach wodnych odgrywają osady denne (Psenner i in. 1988, Kentzer 2001, Koc i Skwierawski 2003, 2004). W warunkach tlenowych osad działa jak pułapka fosforowa, natomiast w warunkach beztlenowych staje się on potężnym źródłem fosforu. Szczególna sytuacja występuje w płytkich, ale żyznych zbiornikach. W okresach bezwietrznej pogody powstaje warstwa odtleniona przy dnie i powoduje uwalnianie

się fosforu do wody przydennej. Najbliższe falowanie miesza te wody z całą masą wód zbiornika, zmniejszając stężenie fosforu w powierzchniowych warstwach osadu oraz w wodzie przydennej stwarzając warunki do ponownego wydzielania się i gromadzenia fosforanów. Również w warunkach tlenowych dochodzi do uwalniania na powierzchni osadu części fosforu zdeponowanego w osadach do wody np. poprzez aktywność fizjologiczną i mechaniczną zwierząt bentonicznych (Lampart i Sommer 1996). Tempo obiegu fosforu w zbiorniku wodnym jest znacznie szybsze niż węgla i azotu, mineralizacja fosforu zachodzi w sezonie wegetacyjnym w ciągu godzin, natomiast azotu i węgla w ciągu dni, dodatkowo fosfor sedymentuje nie tylko w postaci cząsteczkowej materii organicznej, ale także w powiązaniu z Fe, Ca, Al oraz zaadsorbowany na różnych zawiesinach nieorganicznych i organicznych (Kajak 1998).

Ponieważ osady stanowią podstawowe autochtoniczne źródło fosforu, ilościowy i jakościowy sposób połączeń tego pierwiastka w osadach dennych jest istotnym wskaźnikiem przy prognozowaniu i ograniczaniu tempa eutrofizacji zbiorników wodnych. Celem pracy jest ocena wpływu wybranych parametrów fizyczno-chemicznych osadu na zawartość nieorganicznych połączeń fosforu w osadach pochodzących z polimiktycznych zbiorników wodnych zlokalizowanych na terenach wiejskich.

MATERIAŁ I METODY

Osady do badań pobrano w sezonie wiosennym, z oczek zlokalizowanych na terenie pola golfowego w Binowie (O1, O2), z oczek w Kołowie (O3 – oczko wodne we wsi przy gospodarstwach, O4 – oczko śródpolne), ze zbiornika zaprowadzonego Rusałka zlokalizowanego w Parku Kasprowicza w Szczecinie (O5), oraz z oczka śródpolnego w okolicy Stobna (O6). Osady były pobierane próbnikiem rdzeniowym osadu dennego KC-Denmark, który umożliwia pobór prób o nienaruszonej strukturze w miękkich osadach dennych. Analizie poddano wierzchnią warstwę osadów o grubości 5 cm.

W każdym osadzie badano następujące frakcje fosforu nieorganicznego: fosfor uwalniany z osadów w warunkach zredukowanych głównie z połączeń z tlenkami żelaza i manganu – ekstrahowany mieszaniną NaHCO_3 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (P-BD); fosfor reaktywny zaadsorbowany na tlenkach metali głównie na Al_2O_3 i innych powierzchniach – ekstrahowany roztworem NaOH (P-NaOH), fosforem apatytowym – ekstrahowany roztworem HCl (P-HCl) (Psenner i in. 1984) oraz trudno uwalniany fosfor który pozostał w osadzie po ekstrakcji, oznaczony po mineralizacji w mieszaninie kwasów H_2SO_4 i HClO_4 stanowiący frakcje fosforu praktycznie nierozpuszczalnego (R-P). Należą do niej między innymi związki fluoroapatytu i niektóre formy materii

organicznej (Gołachowska 1977). Zawartość fosforu rozpuszczonego w poszczególnych roztworach ekstrakcyjnych oznaczono spektrofotometrycznie na spektrofotometrze dwuwiązkowym UV/VIS 8500. Dodatkowo oznaczano pH osadów wobec wody ($\text{pH}(\text{H}_2\text{O})$) metodą elektrometryczną oraz zawartość węgla organicznego metodą Orłowa i Grindela, polegającą na utlenianiu związków organicznych w osadach za pomocą $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ w środowisku kwaśnym w temperaturze 140°C (Dziadowiec i Gonetka 1999). Zawartość węgla organicznego przeliczono na ilość substancji organicznej mnożąc przez współczynnik 1,724 (Wąchalewski 1999).

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Wyniki badań zawartości nieorganicznych frakcji fosforu w badanych osadach zestawiono w tabeli 1. Najwięcej fosforu oznaczono w osadzie 3, a najmniej w osadzie 1, sumaryczna masa wyekstrahowanego fosforu w tych osadach wynosiła odpowiednio 0,726 i 0,090 $\text{mg P}\cdot\text{g}^{-1}\text{s.m.}$

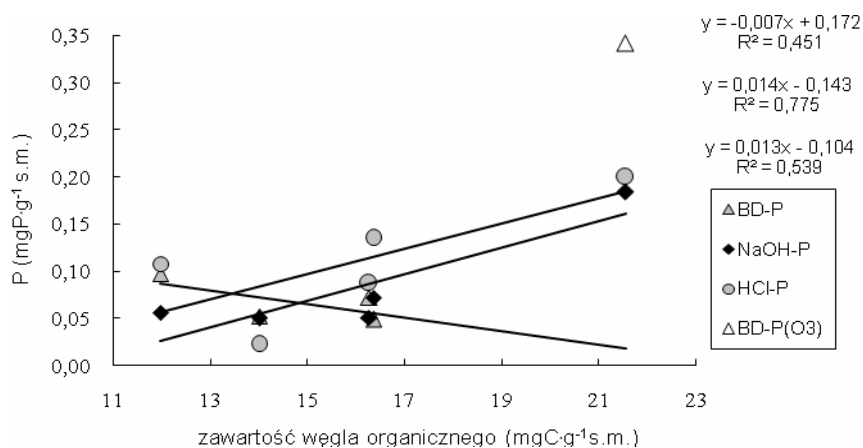
Zawartość materii organicznej istotnie wpływała na zawartość fosforu nieorganicznego w poszczególnych frakcjach (rys. 1). W większości badanych osadów udział węgla organicznego nie przekraczał 3% masy całego osadu co kwalifikuje te osady do mineralnych. Obliczono istotną dodatnią korelację liniową między zawartością węgla organicznego, a stężeniem fosforu we frakcji fosforu zaadsorbowany na tlenkach glinu oraz we frakcji fosforu apatytowego. Zawartość materii organicznej w badanych oczkach wahała się w przedziale od 2,4 do 3,7%, wyjątek stanowił osad 1, w którym zawartość węgla organicznego była dziesięciokrotnie wyższa niż w pozostałych osadach i wynosiła średnio $175,80 \text{ mg C}\cdot\text{g}^{-1}\text{s.m.}$ co odpowiada 30,31% materii organicznej i kwalifikuje ten osad do organicznych (Roczniki Gleboznawcze 1989). W osadzie 3 zawartość materii organicznej wynosiła 3,7% co kwalifikuje ten osad jako mineralno-próchnicznych, w pozostałych osadach ilość materii organicznej była w przedziale 2-3%, czyli były to osady mineralne właściwe. W większości badanych osadów (z wyjątkiem osadu 1) zawartość materii organicznej była niższa niż w jeziorach, dla których wahała się w granicach od 10 do 70% (Kentzer 2001, Górniak 2006) zwykle najwięcej materii organicznej znajduje się w jeziorach polihumusowych. Otrzymane wyniki mogą wskazywać na znacznie szybsze procesy mineralizacji osadów w małych zbiornikach polimiktycznych w porównaniu z jeziorami. Zawartość fosforu uwalnianego w warunkach zredukowanych (głównie z połączeń z żelazem) malała ze wzrostem zawartości węgla organicznego w osadach. Wyjątek stanowił osad 3 pochodzący z oczka wodnego zlokalizowanego na terenie wsi w bezpośrednim sąsiedztwie gospodarstw rolniczych z produkcją zwierzęcą. Frakcja fosforu uwalnianego z osadów w warunkach zredukowanych była w tym osadzie średnio czterokrotnie wyższa niż w pozostałych i trzydziestokrotnie wyższa niż w oczku 1 (tab. 1).

Tabela 1. Zawartość nieorganicznych frakcji fosforu w badanych osadach
Table 1. Contents of inorganic fractions of phosphorus in the tested sediments

Osad Sediment	Parametr statystyczny Statistical parameter	Fracja fosforu Phosphorus fraction (mg P·g ⁻¹ s.m.)			
		BD-P	NaOH-P	HCl-P	P-R
O1	Średnia – Average	0,011	0,045	0,034	0,201
	Odchylenie standardowe Standard deviation	0,002	0,003	0,002	0,054
O2	Średnia – Average	0,097	0,056	0,108	0,169
	Odchylenie standardowe Standard deviation	0,018	0,016	0,01	0,025
O3	Średnia – Average	0,342	0,184	0,2	0,209
	Odchylenie standardowe Standard deviation	0,029	0,005	0,008	0,039
O4	Średnia – Average	0,072	0,051	0,087	0,261
	Odchylenie standardowe Standard deviation	0,004	0,01	0,002	0,036
O5	Średnia – Average	0,049	0,072	0,135	0,25
	Odchylenie standardowe Standard deviation	0,002	0,031	0,024	0,078
O6	Średnia – Average	0,052	0,05	0,022	0,185
	Odchylenie standardowe Standard deviation	0,003	0,023	0,004	0,033

BD-P – frakcja ekstrahowana NaHCO₃ i Na₂S₂O₄ – fraction extractable by NaHCO₃ and Na₂S₂O₄,
 NaOH-P – frakcja ekstrahowana NaOH – fraction extractable by NaOH,
 HCl-P – frakcja ekstrahowana HCl – fraction extractable by HCl,
 P-R – fosfor pozostały po ekstrakcji – residual phosphorus.

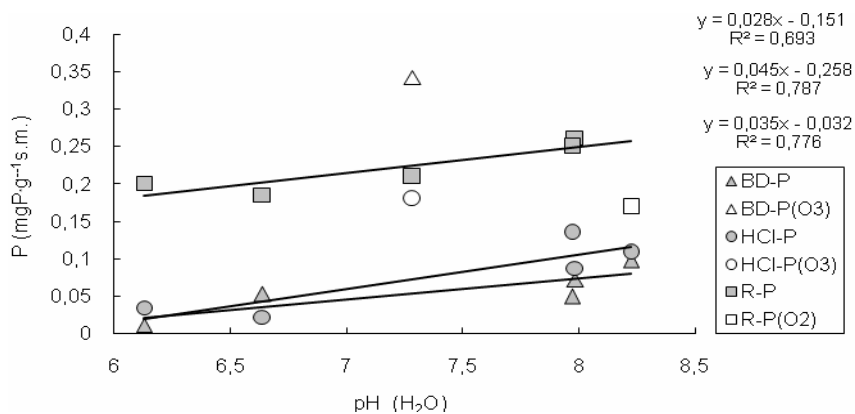
Na uwalnianie fosforu z osadów dennych istotny wpływ miały odczyn pH badanych osadów wobec wody (rys. 2). Ogólnie wiadomo, że wzrost odczynu pH powoduje znaczne nagromadzenie fosforu w osadach bogatych w wapń, potwierdza to istotna dodatnia korelacja pomiędzy odczynem pH i frakcją fosforu apatytowego HCl-P, współczynnik determinacji dla obliczonej funkcji regresji wynosi $r^2 = 0,861$. Podobny wpływ odczynu pH odnotowano dla frakcji fosforu uwalnianego w warunkach zredukowanych oraz fosforu pozostałego w osadzie po frakcjonowaniu o czym świadczą obliczone istotne dodatnią korelację między pH (H₂O) oraz BD-P i R-P. Wyjątek stanowił osad 3, którego główne źródło zanieczyszczeń stanowiły ścieki sąsiadujących gospodarstw wiejskich. W osadzie tym frakcji BD-P i HCl-P były dwukrotnie wyższe niż w pozostałych osadach, czyli znaczne ilości trudno rozpusz-



O3 – osad 3 – sediment 3; objaśnienia jak w tabeli 1 – explanations as in Table 1.

Rys. 1. Zależność między zawartością węgla organicznego w osadach a zawartością badanych frakcji fosforu nieorganicznego

Fig. 1. Relationships between contents of organic carbon in sediments and contents of tested fractions of inorganic phosphorus



O2 – osad2 – sediment 2; O3 – osad3 – sediment 3; objaśnienia jak w tabeli 1 – explanations as in Table 1.

Rys. 2. Zależność pomiędzy odczynem pH osadów i zawartością badanych frakcji fosforu nieorganicznego

Fig. 1. Relationships between sediment pH and contents of tested fractions of inorganic phosphorus

czalnych związków fosforu z żelazem i z wapniem stanowiące składniki tych frakcji mogło pochodzić ze źródeł allochtonicznych i dostać się do osadu wraz ze ściekami. W przypadku zależności między odczynem pH (H_2O) i R-P wyjątek stanowił osad 2, w którym odnotowano najniższą ilość materii organicznej, najwyższe odczyn pH (H_2O) oraz najmniej fosforu pozostającego w osadzie po frakcjonowaniu.

WNIOSKI

1. Zawartość materii organicznej w badanych oczkach wahała się w przedziale od 11,98 do 175,80 mg C·g⁻¹s.m.
2. Wraz ze wzrostem zawartości węgla organicznego w osadzie istotnie wzrastała zawartość fosforu zaadsorbowanego na tlenkach glinu i związanego z wapniem, natomiast zawartość fosforu uwalnianego w warunkach zredukowanych istotnie malała.
3. Wraz ze wzrostem pH osadu istotnie wzrastała frakcja fosforu związanej z wapniem i z żelazem oraz fosfor praktycznie nierozpuszczalnego, który pozostał w osadzie po ekstrakcji.

PIŚMIENNICTWO

- Dziadowiec H. Goneta S., 1999. Przewodnik metodyczny do badań materii organicznej gleb. Prace Komisji Naukowych PTG nr120, Komisja Chemii Gleb, Zespół Materii Organicznej Gleb II/16, Warszawa, 16-17.
- Górnica A., 2006. Ekosystem zbiornika Siemianówka w latach 1990-2004 i jego rekultywacja. Uniwersytet w Białymstoku, Białystok, 111-112.
- Gołachowska J., 1977. Prosta i szybka metoda oznaczania fosforu całkowitego w osadach dennych jezior. Zesz. Nauk Roln., H 98, 2, Wrocław, 27-37.
- Kajak Z. 1998. Hydrologia-Limnologia. Ekosystemy wód śródlądowych. PWN, Warszawa, 173-180.
- Kentzer A., 2001. Fosfor i jego biologiczne dostępne frakcje w osadach jezior różnej trofii. Wydawnictwo Uniwersytetu M. Kopernika, Toruń, 5-9.
- Koc J., Skwierawski A., 2003. Fosfor w wodach obszarów wiejskich, skutki i zapobieganie. J. Elementol. Poznań, 133-135.
- Koc J., Skwierawski A. 2004. Fosfor w wodach obszarów rolniczych. Prace Naukowe AR, Wrocław, 165-167.
- Lampert W. Sommer U. Ekologia wód śródlądowych. PWN W-wa: 329-350, 1996.
- Roczniki gleboznawcze. Systematyka gleb polskich, 1989, t.40.
- Psenner V., R., Pucsko R., Sager M., 1984. Die Fraktionierung organischer und anorganischer Phosphorverbindungen von Sedimenten. Arch. Hydrobiol./Suppl. 70 Stuttgart, 118-123.
- Psenner V., R., Pucsko R., Sager M., 1988. Sediment phosphorus group: Working summaries and proposals for future research. Arch. Hydrobiol. Beih Stuttgart, 99-107.
- Wąchalewski T., 1999. Oznaczanie węgla organicznego w glebie. Chemia środowiska ćwiczenia i seminary cz.2. Praca zbiorowa pod redakcją Szczepaniak-Cieciak E i Kościelniaka P., Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 55-38.

INFLUENCE OF CHOSEN PHYSICOCHEMICAL PARAMETERS
OF SEDIMENT ON CONTENTS OF INORGANIC PHOSPHORUS
COMPOUNDS IN BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL POLIMICTIC LAKES

*Hanna Siwek, Małgorzata Włodarczyk,
Danuta Brzostowska-Żelechowska, Marcin Wachowiak*

Department of General Chemistry, West Pomeranian University of Technology in Szczecin
ul. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, Poland
e-mail: hanna.siwek@agro.ar.szczecin.pl

Abstract. The fractionation of inorganic phosphorus was made in six bottom sediments of kettle holes located on areas of different agricultural use. The extractions performed allowed to isolate the following fractions: dissolved or water soluble P, reduced soluble P (bound to Fe and Mn oxides), NaOH-extractable P (bound to Al and humic acids), and HCl-extractable P (apatite phosphorus). Organic matter content and pH of the sediments were also analysed. Significant correlation were found between the tested parameters.

Keywords: sediment, phosphorus, kettle holes, organic matter, pH