

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w
Szczecinie

Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa

mgr inż. Krzysztof Pawelec

Rozprawa doktorska

**Wiązanie fosforanów w odciekach z osadów
ściekowych na sorbentach hydrożelowych w
aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania**

Binding of Phosphates in Leachate from Sewage Sludge on
Hydrogel Sorbents in Terms of Their Natural Use

Promotor

dr hab. inż. Hanna Siwek, prof. ZUT

Katedra Bioinżynierii

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi

Pani dr hab. inż. Hannie Siwek, prof. ZUT

*za duże zaangażowanie, wielką życzliwość, poświęcony czas,
wsparcie i pomoc naukową podczas pisania niniejszej pracy*

Dziękuję

Pani dr hab. inż. Małgorzacie Włodarczyk, prof. ZUT

za cenne uwagi dotyczące mojego doktoratu

Pragnę również podziękować

Panu dr hab. inż. Teodorowi Kitczakowi, prof. ZUT

Panu dr inż. Tomaszowi Tomaszewiczowi

Pani mgr inż. Annie Buchwał

za nieocenioną pomoc przy realizacji badań.

Chciałabym podziękować Rodzinie i Przyjaciółom

za wyrozumiałość i wsparcie podczas realizacji tej pracy.

Streszczenie

Wzrost produkcji żywności zwiększa zapotrzebowanie na stosowanie nawozów, w tym nawozów fosforowych. Zasoby fosforytów i apatytów są nieodnawialne, szacuje się, że ekonomicznie opłacalne złoża fosforu mogą zostać wyczerpana w ciągu 60 - 240 lat. Fosfor jest rozpraszany do środowiska w każdym ogniwie łańcucha pokarmowego człowieka powodując jedno z największych zagrożeń wód powierzchniowych jakim jest ich przyspieszona eutrofizacja.

Negatywne skutki nadmiernego wyczerpywania i rozpraszania fosforu można ograniczyć poprzez jego recykling z ciekłych odpadów np. z ścieków komunalnych i produktów ich przetwarzania. Do pozyskania fosforu w fazie wodnej można wykorzystać proces adsorpcji. Proces ten prowadzony z roztworów wieloskładnikowych, jakimi są ścieki komunalne może wiązać się z adsorpcją innych często niepożądanych składników np. metali toksycznych. Adsorpcja jest tanią i efektywną metodą, która pozwala na powtórne wykorzystanie adsorbentu wraz z zaadsorbowanym fosforem np. w produkcji roślinnej. Taki adsorbent powinien charakteryzować się selektywnością adsorpcji i biodegradowalnością. Wymagania te spełniają adsorbenty alginianowe np. innowacyjne adsorbenty alginianowe sieciowane jonami żelaza(III) (Alg/Fe).

Celem badań była ocena wpływu aktywacji jonami żelaza tobermorytu na adsorpcję jonów fosforanowych w środowisku wodnym oraz zbadanie adsorpcji tych jonów i jonów metali toksycznych: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} na adsorbencie Alg/Fe w odciekach powstających podczas odwadniania osadu ściekowego (WO). W układach wieloskładnikowych oceniono konkurencyjność adsorpcji, badano kinetykę adsorpcji i wyznaczano izotermy tego procesu w różnych układach wodnych wzbogaconych w jony fosforanowe i jony metali: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} . Następnym celem były badania wstępne nad możliwością rolniczego wykorzystania adsorbentu Alg/Fe wzbogaconego jonami fosforanowymi z WO (Alg/Fe/P). Badano wpływ preparatu nawozowego Alg/Fe/P na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielkokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) odmiany Turtetra w porównaniu z nawożeniem mineralnym (superfosfatem). Przeprowadzono dwuczynnikowe doświadczenie wazonowe, czynnikiem pierwszego rzędu była dawka fosforu, natomiast czynnikiem drugiego rzędu był rodzaj nawozu fosforowego. Pierwsze koszenie przeprowadzono po 8 tygodniach, a dwa kolejne po sześciu. Zmierzono wybrane cechy morfologiczne (długości liścia i łodygi, szerokości liścia) i plon (świeżą i suchą masę) zebranych roślin oraz oznaczono wybrane mikro i makroskładniki w roślinie i w glebie.

Przeprowadzone badania wykazały, że jony fosforanowe wykazują porównywalne powinowactwo sorpcyjne do zeolitu nieaktywowanego i aktywowanego żelazem. Aktywacja zeolitu żelazem zwiększyła jego pojemność sorpcyjną o 25% i jednocześnie zmniejszyła siłę jego adsorpcji. Adsorbent Alg/Fe w WO wykazał największą pojemność sorpcyjną do jonów Cu^{2+} , była ona prawie dwukrotnie większa w porównaniu do adsorpcji pozostałych badanych metali. Składniki WO zwiększały adsorpcję jonów metali. Wyjątkiem były jony Pb^{2+} , które konkurowały ze składnikami tej wody, prowadząc do czterokrotnego zmniejszenia adsorpcji w porównaniu z procesem prowadzonym w wodzie destylowanej wzbogaconej w adsorbowane jony metali. Badanie konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych i metali przez Alg/Fe wykazało, że adsorpcja jonów fosforanowych w wodzie destylowanej wzbogaconej w jony fosforanowe i jony metali (WD_PM) była efektywniejsza w porównaniu z adsorpcją z roztworu tych jonów przygotowanych w WO (WO_PM). Dodatek metali aktywował adsorpcję jonów fosforanowych, na co wskazuje istotnie wyższa wartość adsorpcji w WD_PM w porównaniu do adsorpcji z wody destylowanej wzbogaconej jedynie w jony fosforanowe (WD_P). Adsorpcja jonów fosforanowych na Alg/Fe w WO_PM była znacznie mniejsza w porównaniu z adsorpcją w odcieku z samymi jonami fosforanowymi (WO_P). Powinowactwo jonów metali do adsorbentu Alg/Fe kształtowało się następująco $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ w WD_PM oraz $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ w WO_PM.

Nawożenie nawozem mineralnym i preparatem Alg/Fe/P dało zbliżone plony życicy wielokwiatowej, uzyskano także podobne zawartości makro- i mikroelementów w roślinie i w glebie. Rośliny nawożone Alg/Fe/P miały wyższy poziom zawartości Fe^{2+} i Cu^{2+} . W związku z tym, że adsorbent Alg/Fe adsorbuje również metale ciężkie zaleca się zastosowanie ich do sorpcji jonów fosforanowych z roztworów zawierających bardzo małe ilości metali toksycznych np. ze ścieków komunalnych z nieuprzedmiotowionego obszaru.

Zrealizowane badania podążają za globalnym trendem równoważnego rozwoju. Otrzymane wyniki wskazują możliwość zastosowania adsorbentu alginianowego sieciowanego jonami żelaza(III) do oczyszczaniu wody odciekowej z przeróbki osadu ściekowego oraz użycia jako preparatu nawozowego w hodowli roślin. Wydaje się też konieczne jest kontynuowanie badań związanych z wykorzystaniem tego adsorbentu do recyklingu fosforu w środowisku naturalnym.

Abstract

The increase in food production increases the demand for the use of fertilizers, including phosphorus fertilizers. Phosphate and apatite resources are non-renewable, it is estimated that the economically viable phosphorus deposits can be used up in 60 to 240 years. Phosphorus is dispersed into the environment in every link of the human food chain, causing one of the greatest threats to surface waters, which is their accelerated eutrophication.

The negative effects of excessive consumption and dispersion of phosphorus can be reduced by recycling it from liquid waste, e.g. from municipal wastewater and its treatment products. The adsorption process can be used to obtain phosphorus in the water phase. This process, carried out from multi-component solutions, such as municipal wastewater, may involve adsorption of other often undesirable components, e.g. toxic metals. Adsorption is a cheap and effective method that allows the reuse of the adsorbent together with adsorbed phosphorus, e.g. in plant production. Such an adsorbent should have adsorption selectivity and biodegradability. These requirements are met by alginate adsorbents, e.g. innovative alginate matrices cross-linked with iron (III) ions (Alg / Fe).

The aim of the research was to evaluate the effect of activation with iron ions of tobermorite on the adsorption of phosphate ions in the aqueous environment and to investigate the adsorption of these ions and toxic metal ions: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} on the Alg/Fe matrices from the leachate generated during sludge dewatering (WO).

In multi-component systems, the competitiveness of adsorption was assessed, the kinetics of adsorption and the isotherms of this process were determined in various water systems enriched with phosphate ions and metal ions Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} . The next aim was preliminary research on the possibility of agricultural use of Alg/Fe matrices enriched with phosphate ions from WO (Alg/Fe/P).

The effect of the Alg/Fe/P fertilizer preparation on the growth and chemical composition of a model plant of Italian ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam. cv. Turtetra) was investigated in comparison with mineral fertilization (superphosphate). A two-factor pot experiment was carried out, the phosphorus dose was the first-order factor, and the type of phosphorus fertilizer was the second-order factor. The first cut was carried out after 8 weeks, and the next two after six weeks. Selected morphological features (leaf and stem length, leaf width) and yield (fresh and dry weight) of the harvested plants were measured, and selected micro and macronutrients in the plant and in the soil were determined.

The conducted studies have shown that phosphate ions show comparable sorption affinity to zeolite inactivated and activated with iron. Activation of zeolite with iron increased its sorption capacity by 25% and at the same time decreased its adsorption strength. The Alg/Fe adsorbent showed the highest sorption capacity to Cu^{2+} ion. The Alg/Fe adsorbent in WO showed the highest sorption capacity to Cu^{2+} ions, it was almost twice as large as compared to the adsorption of other tested metals. WO components increased the adsorption of metal ions.

The exception was Pb^{2+} ions, which competed with the components of this water, leading to a fourfold reduction in adsorption compared to the process carried out in distilled water enriched with adsorbed metal ions. The study of the competitiveness of phosphate and metal adsorption by Alg/Fe showed that the adsorption of phosphates in distilled water enriched in phosphates and metal ions (WD_PM) was more effective compared to the adsorption from a solution of these ions prepared in seepage water (WO_PM). The addition of metals activated the adsorption of phosphate ions, as evidenced by a significantly higher value of adsorption in WD_PM compared to adsorption from distilled water enriched only in phosphate ions (WD_P).

The phosphate adsorption on Alg/Fe in WO_PM was significantly lower compared to the adsorption in the effluent with only phosphate ions (WO_P). The affinity of metal ions for Alg/Fe matrices was as follows: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in WD_PM and $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in WO_PM.

Fertilization with mineral fertilizer and Alg/Fe/P preparation gave similar yields of Italian ryegrass and similar macro- and micronutrient in the plant and in the soil. Plants fertilized with Alg/Fe/P had a higher level of Fe^{2+} and Cu^{2+} content. Due to the fact that Alg/Fe matrices also adsorb heavy metals, it is recommended to use them for sorption of phosphates from solutions containing very small amounts of toxic metals, e.g. municipal sewage from an unindustrialized area.

The carried out research follows the global trend of sustainable development. The obtained results indicate the possibility of using alginate matrices cross-linked with iron(III) ions for the treatment of effluent of sewage sludge and as a fertilizer preparation in plant breeding. It also seems necessary to continue research on the use of this adsorbent for phosphorus recycling in the natural environment.

Wykaz skrótów i oznaczeń

TbN – tobermoryt nieaktywowany

Tb/Fe – tobermoryt aktywowany chlorkiem żelaza(III)

Alg/Fe – adsorbent alginianowy sieciowany jonami żelaza(III)

Alg/Fe/P – adsorbent alginianowy sieciowany jonami żelaza(III) wzbogacony w jony fosforanowe

AF – nawóz mineralny Superfosfat

WD – woda destylowana

WD_P – woda destylowana wzbogacona w jony fosforanowe

WD_M – woda destylowana wzbogacona w jony metali

WD_PM – woda destylowana wzbogacona w jony fosforanowe i w jony metali

WN1_P, WN2_P – wody naturalne pochodzące z eutroficznych zbiorników wzbogacone w jony fosforanowe

WO – odciek z prasy osadów ściekowych

WO_P – odciek z prasy osadów ściekowych wzbogacony w jony fosforanowe

WO_M – odciek z prasy osadów ściekowych wzbogacony w jony metali

WO_PM – odciek z prasy osadów ściekowych wzbogacony w jony fosforanowe i jony metali

NON – gleba bez dodatku nawozu przed rozpoczęciem doświadczenia

TP – fosfor ogólny

AP – fosfor przyswajalny

Spis treści

| | |
|--|----|
| DOROBEK NAUKOWY STANOWIĄCY ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ | 13 |
| 1. Przegląd literatury | 15 |
| 2. Cel i zakres badań | 19 |
| 3. Materiał i metody badań..... | 21 |
| 3.1 Materiał badawczy..... | 21 |
| 3.2 Metody badań..... | 23 |
| 3.3 Analiza danych eksperymentalnych..... | 24 |
| 4. Wyniki badań..... | 26 |
| 4.1 Adsorption of phosphates on zeolite adsorbents in aquatic environment (P1)..... | 26 |
| 4.2 Use of alginate matrices crosslinked with iron(III) ions for removal of heavy metal ions from sewage (P2)..... | 28 |
| 4.3 Competitive Interaction of Phosphate with Selected Toxic Metals Ions in the Adsorption from Effluent of Sewage Sludge by Iron/Alginate Beads (P3)..... | 29 |
| 4.4 Fertilization with Phosphorus Adsorbed on Alginate Beads from Municipal Wastewater (P4)..... | 31 |
| 4.5 Phosphorus dispersion is a growing environmental hazard (P5)..... | 35 |
| 5. Podsumowanie i wnioski | 36 |
| Spis literatury..... | 39 |
| KOPIE OPUBLIKOWANYCH ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ WRAZ Z OŚWIADCZENIAMI AUTORÓW..... | 46 |

**OPUBLIKOWANE I POWIĄZANE TEMATYCZNIE ARTYKUŁY NAUKOWE
STANOWIĄCE ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ**

**„Wiązanie fosforanów w odciekach z osadów ściekowych na sorbentach
hydrożelowych w aspekcie ich przyrodniczego wykorzystania”**

| Lp. | Tytuł publikacji | IF* | Punktacja MNiSW** |
|-------------|--|-------|----------------------|
| P1 | Siwek H., Pawelec K. , Włodarczyk M. 2017. Adsorption of phosphates on zeolite adsorbents in aquatic environment. <i>Przemysł Chemiczny</i> . 96(8): 1801-1804 DOI: 10.15199/62.2017.8.41 | 0,399 | 15 |
| P2 | Siwek H., Pawelec K. , Włodarczyk M. 2019. Use of alginate matrices crosslinked with iron(III) ions for removal of heavy metal ions from sewage. <i>Przemysł Chemiczny</i> . 98(1): 129-132 DOI: 10.15199/62.2019.1.21 | 0,485 | 40 |
| P3 | Siwek H., Pawelec K. 2020. Competitive Interaction of Phosphate with Selected Toxic Metals Ions in the Adsorption from Effluent of Sewage Sludge by Iron/Alginate Beads. <i>Molecules</i> . 25(17), 3962: 1-14 https://doi.org/10.3390/molecules25173962 - 31 Aug 2020 | 4,411 | 100 |
| P4 | Pawelec K. , Siwek H, Włodarczyk M., Kiteczak T. 2021. Fertilization with Municipal Wastewater Phosphorus Adsorbed to Alginate Beads: Results from a Pot Experiment with Italian Ryegrass. <i>Agronomy</i> . 11, 2142: 1-13 https://doi.org/10.3390/agronomy11112142 | 3,417 | 100 |
| P5 | Pawelec K. 2021. Phosphorus dispersion is a growing environmental hazard. <i>Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce - Ochrona środowiska</i> . pod red. dr inż. Jędrzej Nyćkowiak | 0 | 5 |
| SUMA | | 8.712 | 260 |

* Impact Factor (IF) według bazy Journal Citation Reports (JCR) z roku wydania

**Liczba punktów według listy MNiSW zgodna z rokiem ukazania się pracy

Cały dorobek naukowy obejmuje dodatkowo następujące opublikowane artykuły naukowe:

1. Pawelec K. 2017. Roślina naszym sprzymierzeńcem w walce z zanieczyszczeniem wód powierzchniowych. *Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce. Ochrona Środowiska*. Red. Nyćkowiak J, Leśny J. Poznań: 106-112, ISBN (wydanie online) 978-83-65677-63-1
2. Pawelec K., Kulpa D., Siwek H. 2017. Callus culture of common thyme (*Thymus vulgaris* L.). *World Scientific News*. 74: 94-105 EISSN 2392-2192
3. Siwek H., Włodarczyk M., Pawelec K. 2017. Adsorbenty stosowane w ograniczaniu mobilności związków fosforu w układzie osad-woda. The adsorbents used in reducing the mobility of phosphorus compounds in the system sediment-water. [W:] R.Wiśniewski. *Materiały konferencyjne Ochrona i rekultywacja jezior*. Toruń.
4. Pawelec K., Siwek H. 2017. Przegląd wybranych metod rekultywacji akwenów w Polsce. *Postępy w technologii i inżynierii chemicznej*. 164-173 ISBN 978-83-7663-241-4

1. Przegląd literatury

Postępujący wzrost ludności na ziemi powoduje intensyfikację produkcji żywności, co prowadzi do zwiększonego stosowania nawozów, w tym nawozów fosforowych [Grace 2019]. Naturalne surowce przemysłowe fosforu (P) jakimi są fosforyty i apatyty zalicza się do krytycznych. Ich ekonomicznie opłacalne zasoby szacowane są na 15 miliardów ton, z tego rocznie wydobywa się około 167 milionów ton [Gert 2009]. Zasoby P analogicznie jak ropy naftowej czy gazu ziemnego są nieodnawialne [Korzeniowska 2011, Hacaga 2017]. Zrzeszenie Producentów Nawozów (IFA) sygnalizuje, że złoża P mogą skończyć się w ciągu 60–240 lat [Cordell 2009, Bezak-Mazur 2013]. P w głównej mierze wydobywany jest w kopalniach odkrywkowych, które zajmują znaczny obszar i generują znaczne ilości odpadów stałych. Aby uzyskać jedną tonę kwasu fosforowego wymagane jest 9,5 tony rudy fosforanowej, przy tym powstaje 21,8 tony różnych odpadów i 6,5 tony zwałowisk np. fosforgipsu. W efekcie już na etapie produkcyjnym rozpraszane są do środowiska ogromne ilości P [Villalba i in. 2008].

Kolejnym niekontrolowanym źródłem rozpraszania fosforu jest rolnictwo [Burzyńska 2015]. Szacuje się, że 90% wydobytego surowca wykorzystywane jest do produkcji nawozów fosforowych [Ciesielczuk 2016], których stosowanie jest niezbędne do uzyskania wysokich plonów roślin i dobrej jakości produktów [Tujaka 2009]. Podążając za wzrostem efektywności produkcyjnej wprowadza się nowe, bardziej obciążające środowisko metody np. system produkcyjny „high-tech agriculture”, w którym wykorzystuje się intensywne nawożenie, chemiczne środki ochrony roślin i mikroelektronikę (dozowanie wody, nawozów) [Głodowska 2018].

Rozpraszany w środowisku P gromadzony jest w glebie i osadach dennych ekosystemów wodnych, jego ładunek w zbiornikach wodnych podwoił się w porównaniu z warunkami referencyjnymi [Sapek 2009, Filippelli 2008]. Szkodliwą konsekwencją tego procesu jest przyspieszona eutrofizacja wód powierzchniowych, której efektem jest ograniczenie bioróżnorodności i tym samym wypływanie i zarastanie zbiorników wodnych [Gibbs 2011].

Zrównoważony rozwój przymusza do racjonalnego gospodarowania zasobami, dlatego pożądane jest odzyskiwanie P z poszczególnych ogniw łańcucha pokarmowego człowieka, a zwłaszcza ze ścieków komunalnych [Sapek 2009, Wzorek 2006, Kasprzyk 2017, Kruger 2017]. Ścieki są mieszaniną zużytej wody (ilość dochodzi nawet do 99%) oraz różnego rodzaju substancji płynnych, stałych, gazowych, radioaktywnych oraz ciepła

usuwanego z terenów miast i zakładów przemysłowych. Zawartość fosforu w ściekach komunalnych może być różna i dochodzić nawet do $40 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [Kaczor 2009, Bergier 2012, Struk-Sokołowska 2011], a w ściekach przemysłowych nawet do $230 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [Rodziewicz 2017, Struk-Sokołowska 2011]. W Europie Środkowej ścieki komunalne zawierają ładunek P, który mógłby zastąpić w rolnictwie od 40 do 50% corocznie stosowanych nawozów mineralnych P [Egleab 2016]. Produkty oczyszczania ścieków, np. osady ściekowe obok P zawierają również inne makro i mikroelementy, tona suchego osadu ściekowego zawiera średnio 8 kg P, 6 kg azotu(N), 200 kg materii organicznej i 10 kg różnych rozpuszczalnych soli [Iticescua 2018]. Głównym ograniczeniem w recyklingu P w postaci osadów ściekowych jest mniejsza dostępność P dla roślin w porównaniu z nawozami mineralnymi [Sapek 2009, Vanlauwe 2006], możliwość wprowadzenia do gleby toksycznych metali i patogenów [Singh 2008] oraz konieczność monitorowania składu gleby i osadów ściekowych pod kątem zanieczyszczeń [Iticescua 2018]. Znaczne ilości P znajdują się także w ciekłych produktach przetwarzania ścieków np. cieczy osadowe z zagęszczaczy grawitacyjnych mogą zawierać ponad $400 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a odcieki z komory fermentacyjnej do $590 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [Hwang 1998].

Ścieki komunalne i produkty ich przetwarzania zawierają również metale toksyczne, niektóre z nich są mikroelementami niezbędnymi w funkcjonowaniu żywych organizmów (Cu^{2+} , Zn^{2+}), podczas gdy inne nie pełnią żadnych funkcji biologicznych (Pb^{2+} , Cd^{2+}) i pobierane nawet w małych ilościach są toksyczne dla roślin [Rugnini 2018, Siwek 2008]. Przykładowa zawartość miedzi, cynku, ołowiu i kadmu w ściekach komunalnych wynosi odpowiednio 0,75, 1,13, 0,4 oraz 0,0 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, a w ściekach przemysłowych 2,13, 17,3, 6,1 oraz 0,1 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [Chiban 2012, Borkowski 2004, Daniłowicz 2016]. Wysokie stężenia metali w glebie (Pb, Zn, Cr, Co i Cu, Mn) mogą hamować wzrostu pędów, powodować chlorozę, spadek ilości liści oraz ich przedwczesne starzenie i nekrozę. Dlatego winno zwracać się uwagę, aby odzysk P odbywał się w najbardziej ekonomiczny i efektywny sposób, przy jednoczesnym ograniczeniu odzysku metali ciężkich [Kasprzyk 2017].

Jedną z metod odzysku P ze ścieków jest strącanie struwitu ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) za pomocą chlorku magnezu lub wodorotlenku magnezu [Bradford-Hartke 2021, Saerens 2021]. Przy typowym stosunku Mg:P wynoszącym 1,2:1, dozowanie magnezu może stanowić od 10 do 75% kosztów produkcji struwitu. Wysokie stężenia wapnia ($\text{Ca:Mg} \geq 1:1$) mogą powodować wytrącanie fosforanu wapnia. Obecność innych obcych jonów w ściekach mogą zmniejszać czystość końcowego produktu, ponieważ dwuwartościowe jony, w tym

Mn, Fe, Zn, Cu, Co i Cd, mogą zastąpić magnez w struwicie [Bradford-Hartke 2021]. Potencjalnie w ten sposób ze ścieków można odzyskać jedynie 5-25% P [Saerens 2021].

Jednym z efektywnych sposobów odzyskiwania P z roztworów wodnych jest adsorpcja [Gibbs 2011]. Prowadzone są badania adsorpcji związków P w środowisku wodnym zarówno na minerałach pochodzenia naturalnego, jak też materiałach odpadowych m.in. z przemysłu lub rolnictwa. Wysoką efektywność adsorpcji jonów fosforanowych stwierdzono na adsorbentach zawierających związki żelaza, głównie tlenki i węglany np. na bogatym w glinokrzemiany żelazoalofanie [Gibbs 2011] lub zneutralizowanym czerwonym szlamie [Qinyan 2010]. Chcąc zwiększyć selektywność i wielkość adsorpcji jonów fosforanowych stosuje się modyfikacje chemiczne minerałów i odpadów poprzez wbudowanie jonów metali wielowartościowych w powierzchniowe struktury np. aktywowanie tlenkiem żelaza(III) kompozytu węgla aktywnego [Zhong-liang i in. 2011], wbudowanie jonów żelaza (III) [Han 2003, Eberhardt 2006, Eberhardt 2008] lub lantanu [Shin 2005] w struktury odpadów drzewnych albo cynku [Namasivayam 2004] w miękisz kokosowy. Podobne rezultaty uzyskano po aktywacji włókna kokosowego [Krishnan 2008] oraz skorupki jaj kurzych jonami żelaza [Mezener 2009]. Do tej grupy adsorbentów należą także zeolity – uwodnione glinokrzemiany metali alkalicznych i ziem rzadkich. Charakteryzują się one zdolnościami jonowymiennymi, adsorpcyjnymi, molekularno-sitowymi oraz katalitycznymi. Zwiększenie wydajności sorpcyjnych zeolitów można uzyskać modyfikując je solami glinu. W ten sposób uzyskano adsorbent o nazwie Z2G1 (Aqual-PTM). Najefektywniej wiąże on jony fosforanowe w zakresie pH 5–7 i wykazuje minimalne zagrożenie toksyczne związkami glinu [Klapper 2003].

Pomimo rozwiniętych metod i szerokiej dostępności produktów, wciąż poszukuje się nowych materiałów pochodzenia roślinnego do usuwania jonów fosforanowych z roztworów wieloskładnikowych jako ekonomicznych, skutecznych i łatwo dostępnych sorbentów [Tomczak 2010]. Innowacyjnymi adsorbentami jonów fosforanowych w środowisku wodnym są adsorbenty alginianowe.

Alginian sodu jest popularnym materiałem wykorzystywanym w adsorpcji. Alginiany są naturalnymi polisacharydami pozyskiwanymi z glonów, głównie z brunatnic, są w pełni biodegradowalnym składnikiem ich ścian komórkowych [Tomadoni 2020]. Alginian jest liniowym, blokowym kopolimerem zbudowanym z reszt kwasu β -D-mannuronowego i α -L-guluronowego, połączony wiązaniami glikozydowymi. Budowa alginianu zależy od gatunku glonów i warunków wzrostu. Cząsteczki kopolimeru z przewagą udziału kwasu mannuronowego tworzą żele elastyczne i miękkie, natomiast

z przewagą kwasu guluronowego – żele sztywne [Korbecka-Glinka 2021]. Procedura przygotowania żelu z alginianem jest prosta, dodatkowo jest on łatwo dostępny i tani. Alginiany zawierają grupy karboksylowe, charakteryzujące się naturalnym powinowactwem do kationów, ale np. po usieciowaniu ich jonami żelaza(III) wykazują bardzo duże powinowactwo do jonów fosforanowych i wiążą je w szerokim zakresie pH (od 4 do 10) oraz w warunkach utleniających i redukcyjnych [Siwek 2016]. Efektywność wiązania jonów fosforanowych przez adsorbenty alginianowe potwierdzili Isik i in. [2021], którzy wykorzystali w swoim doświadczeniu adsorbent alginianowy sieciowany jonami Ca^{2+} .

Adsorbenty alginianowe są także bardzo dobrymi adsorbentami metali wielowartościowych co zostało potwierdzone wieloma badaniami np. Wang'a i in. [2016] wykazali, że alginiany sieciowane chlorkiem wapnia mogą adsorbować $263,16 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ oraz $82,64 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$. Maksymalna pojemność sorpcyjna jonów Cu^{2+} i Cd^{2+} na stabilnym chemicznie kompozycie otrzymanym przez kapsułkowanie attapulgitu w alginianie sieciowanym jonami Ca^{2+} wynosiła odpowiednio $119 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ i $160 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Po pięciu cyklach procesu pojemność sorpcyjna dla Cu^{2+} zmniejszyła się o 32%, a w przypadku Cd^{2+} wzrosła o 26% [Wang i in. 2018].

Nowoczesne technologie usuwania P, powinny być oparte na materiałach, które nie są toksyczne dla środowiska oraz pozwalają na wyizolowanie rozpuszczonych związków P i ponowne ich wykorzystanie np. do celów nawozowych [Henze 1997, Basahan 2004]. Wszystkie te wymagania może spełniać odzyskiwanie jonów fosforanowych metodami adsorpcyjnymi na naturalnych adsorbentach takich jak zeolity lub adsorbenty alginianowe, które są hydrożelami i po wprowadzeniu do gleby wpływają na fizjologiczną aktywność rośliny, zwiększają aktywność kiełkowania, wydłużają pędy i pobudzają wzrost korzeni i roślin [Hassan 2006, Asfia 2017, Pawlewicz 2018]. Dodatkowo poprawiają właściwości fizyczne gleby poprzez opóźnianie rozpuszczania nawozów, zwiększanie efektywności wykorzystania wody oraz zmniejszanie erozji [Raineesh 2014]. W przypadku adsorpcji związków P ze ścieków lub z produktów ich przetwarzania należy mieć na uwadze selektywność adsorpcji gdyż badania nad powinowactwem sorpcyjnym metali do wielu adsorbentów wykazują, iż mogą one konkurować z jonami fosforanowymi w procesie adsorpcji [Wang 2018].

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy było określenie przydatności wybranych adsorbentów do usuwania jonów fosforanowych z ciekłych produktów przetwarzania ścieków. W fazie wstępnej pracy badano wpływ aktywacji jonami żelaza(III) tobermorytu (zeolitu) na powinowactwo sorpcyjne jonów fosforanowych do otrzymanego adsorbentu. Dalsze badania prowadzono nad innowacyjnym adsorbentem alginianowym żelowanym chlorkiem żelaza(III) (Alg/Fe). Jako modelowy odpad wybrano filtrat z odwadniania osadów ściekowych z mechaniczno – biologicznej oczyszczalni ścieków (WO), ponieważ badania były prowadzone w aspekcie recyklingu odzyskanego P poprzez ponowne wykorzystanie go do celów nawozowych. Kolejnym celem było zbadanie konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych z wybranymi metalami toksycznymi, które mogą znajdować się w ciekłych produktach przetwarzania ścieków i mogą wykazywać duże powinowactwo sorpcyjne do badanego adsorbentu. Ostatnim celem było przeprowadzenie wstępnych badań aplikacyjnych nad możliwością zastosowania wzbogaconego w P adsorbentu Alg/Fe jako preparatu nawozowego poprzez ocenę jego wpływu na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) odmiany Turtetra w porównaniu ze zróżnicowanym nawożeniem mineralnym w warunkach doświadczenia wazonowego.

Zakres pracy laboratoryjnych został podzielony na cztery zadania, których głównym celem było:

Zadanie 1. (P1) – ocena wpływu aktywacji tobermorytu (zeolitu) jonami żelaza(III) na adsorpcję jonów fosforanowych w środowisku wodnym. Porównano adsorpcję tych jonów na zeolicie oraz na zeolicie aktywowanym jonami żelaza(III) w wodzie destylowanej (WD) i w dwóch wodach jeziornych (WN1, WN2) wzbogaconych w jony fosforanowe. Dla każdego przypadku zbadano kinetykę procesu, określono czas po którym ustala się stan jego równowagi. Proces opisano optymalnym modelem izotermy i wyznaczono jej parametry.

Zadanie 2. (P2) – zbadanie powinowactwa sorpcyjnego wybranych jonów metali toksycznych (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+}) do adsorbentu Alg/Fe. Badania prowadzono w WD i w WO, które wzbogacono w jony badanych metali. Dla każdego przypadku zbadano kinetykę procesu, określono czas po którym ustala się stan jego równowagi. Proces adsorpcji

badanych jonów metali na adsorbencie Alg/Fe opisano modelem kinetycznym i modelem izotermy adsorpcji.

Zadanie 3. (P3) – zbadanie powinowactwa sorpcyjnego jonów fosforanowych do adsorbentu Alg/Fe w roztworach wieloskładnikowych. Badanie przeprowadzono w WD i w WO, które wzbogacono w jony fosforanowe i w jony metali (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+}). Zbadano kinetykę adsorpcji rozpuszczonych jonów, określono czas po którym ustala się stan równowagi tego procesu i opisano go modelem kinetycznym. Wyznaczono parametry izotermy adsorpcji jonów fosforanowych.

Zadanie 4. (P4) – wstępne możliwości wykorzystania adsorbentu Alg/Fe wzbogaconego w jony fosforanowe z odcieku z prasy osadów ściekowych jako preparatu nawozowego (Alg/Fe/P). Celem weryfikacji przeprowadzono doświadczenie wazonowe porównując wpływ nawożenia preparatem Alg/Fe/P i nawozem mineralnym na plon życicy wielokwiatowej.

Określone cele posłużyły do zweryfikowania prawdziwości następującej hipotezy badawczej: adsorbenty Alg/Fe wykazują silne powinowactwo sorpcyjne do jonów fosforanowych w odciekach przeróbki osadów ściekowych. Adsorbent ten po wzbogaceniu w związku P posiada właściwości nawozowe.

Zakres pracy przeglądowej dotyczył jednego zadania w ramach, którego celem było:

Zadanie 5. (P5) – przegląd literatury dotyczącej zagadnień związanych ze szczytem wydobywania surowców fosforowych i jego wpływem na bezpieczeństwo produkcji żywności. Omówiono także wpływ intensyfikacji produkcji roślinnej i zwierzęcej na rozpraszanie P oraz jego skutki, ze szczególnym uwzględnieniem eutrofizacji wód powierzchniowych.

Określony cel posłużył do zweryfikowania prawdziwości następującej hipotezy badawczej: P jest krytycznym pierwiastkiem, którego rozpraszanie powoduje negatywne skutki dla środowiska. Nieodnawialne źródła wymuszają jego odzyskiwanie.

3. Materiał i metody badań

3.1. Materiał badawczy

Badania laboratoryjne były prowadzone w Pracowni Chemii Ogólnej i Analizy Środowiska Katedry Bioinżynierii Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Doświadczenie wazonowe przeprowadzono w stacji doświadczalnej (Hali Wegetacyjnej) Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, zlokalizowanej przy ulicy Słowackiego 17.

Adsorbenty

W doświadczeniach badano adsorbenty:

- tobermoryt (TbN) i tobermoryt aktywowany żelazem (Tb/Fe). Tobermoryt jest uwodnionym krzemianem wapnia $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, który zaliczany jest do grupy zeolitów. W celu zwiększenia anionowej pojemności sorpcyjnej został aktywowany chlorkiem żelaza(III).
- adsorbent alginianowy (Alg/Fe). Alginian sodu usieciowano jonami żelaza(III) i przygotowano zgodnie z metodyką opracowaną przez Siwek i in. [2016].

Roztwory adsorbentu

Proces adsorpcji badano w roztworach wodnych wzbogaconych w adsorbowane jony, do przygotowania których użyto:

- woda destylowana (WD);
- woda naturalna (WN1, WN2) pochodząca z eutroficznych śródlądowych zbiorników;
- woda odciekowa (WO), która jest filtratem pobranym z prasy osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków Przedsiębiorstwa Usług Wodnych i Sanitarnych w Nowogardzie o przepustowości 3400 m³/dobę. Ogólną charakterystykę jakościową WO zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Ogólna charakterystyka jakościowa badanej wody odciekowej

| Wskaźnik jakości | Wartość | Wskaźnik jakości | Wartość |
|---|---------|--|---------|
| pH | 7 | Azot amonowy, mg·dm ⁻³ | 12.19 |
| Potencjał redoks, mV | -36.6 | Azotany(III), mg·dm ⁻³ | 0.03 |
| Barwa, mgPt·dm ⁻³ | 19s | Azotany(V), mg·dm ⁻³ | 7.43 |
| Mętność, NTU | 65.8 | Cu ²⁺ , mg·dm ⁻³ | 0.0065 |
| Twardość, CaCO ₃ mg·dm ⁻³ | 220.4 | Pb ²⁺ , mg·dm ⁻³ | 0.0341 |
| Zasadowość, mval·dm ⁻³ | 4.1 | Zn ²⁺ , mg·dm ⁻³ | 0.0592 |
| Fosforany, mg·dm ⁻³ | 8.06 | Cd ²⁺ , mg·dm ⁻³ | 0.0025 |

Wody wykorzystywane w doświadczeniu zostały wzbogacone:

- jonami fosforanowymi, które otrzymano przez rozpuszczenie KH₂PO₄ (WD_P, WO_P, WN1_P, WN2_P);
- jonami metali Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ i Pb²⁺, których źródłem były następujące sole: CuSO₄, (CH₃COOH)₂Cd, Pb(NO₃)₂, ZnSO₄ (WD_M, WO_P, WD_PM, WO_PM)

Preparat nawozowy Alg/Fe/P

Preparat nawozowy (Alg/Fe/P) stosowany w ostatnim doświadczeniu (P4) otrzymano poprzez adsorpcję jonów fosforanowych na adsorbencie Alg/Fe. W tym celu 2 dm³ adsorbentu umieszczono w 50 dm³ WO wzbogaconego w P do stężenia 81 mg·dm⁻³. Proces adsorpcji prowadzono przez pięć dni w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu adsorpcji otrzymany preparat Alg/Fe/P (tab. 2) przepłukano i przechowywano w wodzie destylowanej w temp. 4°C.

Tabela 2. Zawartość (g·kg⁻¹) najważniejszych składników preparatu nawozowego (Alg/Fe/P)

| Alginnian | Fe | P | Cu | Pb | Zn | Cd |
|-----------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| 17.96 | 4.04 | 2.37 | 0.214 | 1.122 | 1.947 | 0.0822 |

Do założenia doświadczenia wazonowego użyto materiału glebowy o składzie piasku gliniastego drobnoziarnistego. Rośliną testową była życica wielokwiatowa (*Lolium multiflorum* Lam.) odmiany Turtetra.

3.2. Metody badań

Aktywacja tobermorytu

Do 200 cm³ roztworu zawierającego FeCl₃ o stężeniu 50 g·dm⁻³ dodano 10 g zeolitu i wytrząsano przez jedną godzinę. Następnie adsorbent oczyszczono z pozostałości roztworu, wysuszono i zamknięto w szczelnym opakowaniu.

Badanie kinetyki adsorpcji

Kinetykę adsorpcji jonów fosforanowych i wybranych metali badano poprzez wprowadzenie takich samych naważek adsorbentu do kolbek stożkowych zawierających 50 ml roztworu adsorbentu o stałej sile jonowej 30 mmol wobec KCl. Zmiany zawartości adsorbowanych jonów badano po różnym czasie adsorpcji (od 1 do 168 h). Równolegle badano stężenie fosforanów i metali w próbkach kontrolnych bez adsorbentu. Czasy prowadzenia procesu i stężenia adsorbatów zostały przedstawione w opublikowanych artykułach. Dla poszczególnych układów adsorbent/adsorbat wyznaczono czas ustalania się równowagi.

Wyznaczanie izoterm adsorpcji

Izotermę adsorpcji wyznaczono zmodyfikowaną metodą adsorpcji statycznej wg Naira [1984]. Badania prowadzono w temp. 20°C w roztworach wodnych wzbogaconych w jony fosforanowe (WD_P i WO_P), jony metali: Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ i Zn²⁺ oraz w jony fosforanowe i jony metali (WD_PM, WO_PM) o stałej sile jonowej 30 mmol wobec KCl. Zmiany zawartości jonów fosforanowych i metali w roztworze badano po osiągnięciu stanu równowagi. Mieszaniny były wytrząsane w wytrząsarce laboratoryjnej przez 2 h na początku i na końcu procesu adsorpcji. Analogiczne badania przeprowadzono w próbkach kontrolnych bez adsorbentu. Poszczególne czasy prowadzenia procesu i stężenia adsorbatów zostały przedstawione w opublikowanych artykułach. Otrzymane wyniki badań zostały opisane modelem Freundlicha lub Langmuira, dla których obliczono odpowiednie parametry.

Doświadczenie wazonowe

Rośliny uprawiano na wolnym powietrzu, przy bezpośrednim dostępie światła słonecznego. Zbudowane foliowe zadaszenie pozwoliło chronić rośliny przed

niekontrolowanym dostępem do wody. Przeprowadzono dwuczynnikowe doświadczenie w wazonach w trzech powtórzeniach w układzie kompletnej randomizacji. Czynnikiem pierwszego rzędu była dawka P. Uwzględniono trzy poziomy nawożenia: 0,136, 0,271, 0,407 g P na wazon. Czynnikiem drugiego rzędu były dwa rodzaje nawozu fosforowego: preparat alginianowy (Alg/Fe/P) oraz nawóz mineralny – superfosfat (AF). Na wszystkich obiektach badawczych zastosowano nawożenie azotem i potasem w dawce 140 kg N·ha⁻¹ i 120 kg K·ha⁻¹.

Wazony z PCV napelniono przesianym przez sito o oczkach 2 cm materiałem glebowym o wadze 13,15 kg. Następnie dodano odpowiednie ilości Alg/Fe/P i AF. W każdej doniczce wysiano ręcznie po 40 nasion życicy wielokwiatowej, potencjał wodny podłoża utrzymywano przez cały sezon wegetacyjny do - 200 mbar/h Pa.

Pierwsze koszenie przeprowadzono po ośmiu tygodniach od pełnego wzejścia roślin — w początkowej fazie kłoszenia (pokos I). Kolejne dwa pokosy wykonano w odstępach sześciotygodniowych (pokos II i III). Zmiany zawartości wybranych makro- i mikroelementów zbadano w każdym pokosie oraz w glebie po zakończeniu doświadczenia.

Najważniejsze analizy chemiczne

- Zawartość fosforu całkowitego (TP) i jonów fosforanowych oznaczono spektrofotometrycznie na spektrofotometrze UV/Vis Thermo Scientific Evolution 201 odpowiednio przy długości fali 436 nm [Gondek 2006] i 890 nm [EN 1189:1996].
- Zawartość metali oznaczono metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA). Badania wykonano na spektrometrze Solar S4 z atomizacją w płomieniu acetylenowo powietrznym przy długościach fali: $\lambda_{Zn} = 213,9$ nm, $\lambda_{Cd} = 228,8$ nm, $\lambda_{Cu} = 324,8$ nm i $\lambda_{Pb} = 217,0$ nm [Aktar 2010].

3.3. Analiza danych eksperymentalnych

Do wyznaczenia parametrów opisujących kinetykę adsorpcji jonów fosforanowych i metali wykorzystano liniową postać równania opisującego pseudo drugo rzędowy model kinetyczny (1):

$$\frac{1}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_{eq}^2} + \frac{t}{a_{eq}} \quad (1)$$

gdzie a_{eq} oznacza adsorpcję równowagową, k_2 jest stałą szybkości adsorpcji drugiego rzędu, a_t jest to ilość zaadsorbowanej substancji w czasie, a t czas.

Adsorpcja jonów fosforanowych i metali na Alg/Fe i Tb/Fe została opisana równaniem izotermy Langmuir (równanie) lub Freundlich (równanie 3)

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

w którym C_e jest równowagowym stężeniem adsorbentu w roztworze, q_e jest zdolnością adsorpcyjną adsorbentu, q_m jest maksymalną zdolnością adsorpcji, k_L jest stałą powinowactwa (stałą Langmuir), k_F i n_F są stałymi Freundlicha,

Parametry izoterm obliczono po ich linearyzacji do następujących postaci (Langmuir (4) and Freundlich (5)):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L(q_m)} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{(\log C_e)}{n_F} \quad (6)$$

Do obliczenia parametrów powyższych równań wykorzystano metodę najmniejszych kwadratów, natomiast analizę dopasowania do najlepszej izotermy wykonano z użyciem regresji liniowej skorygowanej współczynnikiem determinacji R_{adj}^2 . Istotność obliczonych parametrów funkcji regresji oceniono wykorzystując test t -Studenta i wyznaczono dla nich przedział ufności.

Dla wyników uzyskanych w doświadczeniu wazonowym przeprowadzono dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA), Jednorodne grupy dla badanych zabiegów określono testem wielokrotnych porównań Tukeya (HSD). Obliczenia przeprowadzono przy użyciu programów Microsoft Excel i/lub Statistica PL 13.3. przy poziomie istotności 0,05.

4. Wyniki badań

Rozprawa doktorska została oparta na pięciu oryginalnych artykułach naukowych spójnych tematycznie, czterech artykułach opublikowanych w czasopismach znajdujących się na liście MNiSW (P1-P4), jednego poza listą MNiSW (P5). Pierwsze cztery artykuły są artykułami naukowo-badawczymi opartymi na przeprowadzonych badaniach laboratoryjnych oraz badaniu wazonowym, ostatni artykuł jest o charakterze przeglądowym. Artykuły stanowiące niniejsze opracowanie poruszają tematykę związaną z możliwością użycia biodegradowalnego i nietoksycznego adsorbentu do pozyskiwania jonów fosforanowych z fazy wodnej oraz możliwość jego ponownego użycia jako środka nawozowego w produkcji roślinnej.

Pierwszy artykuł (P1) opisuje wpływ aktywacji zeolitu żelazem na adsorpcję jonów fosforanowych. Drugi i trzeci artykuł (P2 i P3) dotyczy adsorpcji jonów fosforanowych i wybranych jonów metali toksycznych na adsorbencie alginianowym z układów wieloskładnikowych przygotowanych na bazie ciekłego produktu przeróbki ścieków. Następny z artykułów (P4) prezentuje badania wazonowe dotyczące wpływu wzbogaconego w P adsorbentu Alg/Fe na wzrost i skład chemiczny rośliny modelowej życicy wielokwiatowej. Ostatnie opracowanie (P5) jest teoretycznym przeglądem problematyki związanej z wyczerpaniem złóż fosforytów na świecie, rozpraszaniem P w środowisku oraz z zagrożeniami jakie z tego wynikają związanymi z eutrofizacją środowisk wodnych i lądowych.

4.1. Adsorption of phosphates on zeolite adsorbents in aquatic environment (P1)

Głównym procesem zmniejszania ilości jonów fosforanowych w fazie wodnej jest przesunięcie procesów cyrkulacji tego pierwiastka na granicy faz osad-woda w kierunku jego deponowania w fazie stałej. Taki efekt można uzyskać stosując metody fizykochemiczne poprzez wytrącanie, koagulację czy adsorpcję związków P z użyciem różnych sorbentów. Poszukuje się adsorbentów opartych na przemysłowych materiałach odpadowych oraz na minerałach pochodzenia naturalnego. Jednym ze sposobów zwiększenia ich pojemności sorpcyjnej w stosunku do jonów fosforanowych jest ich aktywacja jonami żelaza.

Praca miała na celu określenie wpływu aktywacji tobermorytu jonami żelaza (III) na kinetykę oraz wielkość adsorpcji jonów fosforanowych w środowisku wodnym.

Badania kinetyki adsorpcji jonów fosforanowych na tobermorycie (TbN) i tobermorycie aktywowanym żelazem (Tb/Fe) wykazały, że ilość zaadsorbowanych jonów fosforanowych zwiększała się z upływem czasu. Po pięciu dobach trwania doświadczenia we wszystkich badanych układach ustalił się stan równowagi. TbN po 24 h zaadsorbował z roztworu WD_P 50,5% jonów fosforanowych, a z roztworów w wodach naturalnych WN1_P i WN2_P odpowiednio 34,6% i 28,7%. Natomiast Tb/Fe usunął 45,4% jonów fosforanowych, a z roztworów w WN1_P i WN2_P odpowiednio 42,3% i 33,5%. Przez pierwsze 10 h szybkość adsorpcji była większa na Tb/Fe niż na TbN. Po 96 h z każdego rodzaju wód została usunięta większość jonów fosforanowych. Po tym czasie przy użyciu TbN z roztworu WD_P zostało usunięte 79,2% jonów fosforanowych, a z roztworów WN1_P i WN2_P odpowiednio 68,1% i 56,5%. Wykorzystując Tb/Fe z roztworu WD_P usunięto 56,8% jonów fosforanowych, a z roztworów w wodach WN1_P i WN2_P - 52,4% i 51,1%.

Tabela 3. Parametry izotermy Freundlicha opisującej adsorpcję jonów fosforanowych na nieaktywowanym (TbN) i aktywowanym żelazem tobermorycie (Tb/Fe) w roztworach jonów fosforanowych przygotowanych w wodzie destylowanej (WD_P) i w wodach naturalnych (WN1_P i WN2_P)

| Adsorbent | Roztwór | Freundlich Model | | |
|-----------|---------|------------------|-------|-------------|
| | | $1/n_F$ | k_F | R_{adj}^2 |
| TbN | WD_P | 1,11 | 0,44 | 0,98 |
| | WN1_P | 1,39 | 0,19 | 0,99 |
| | WN2_P | 1,35 | 0,19 | 0,99 |
| Tb/Fe | WD_P | 1,22 | 0,25 | 0,98 |
| | WN1_P | 0,98 | 0,25 | 0,99 |
| | WN2_P | 1,09 | 0,26 | 0,99 |

Proces adsorpcji jonów fosforanowych na badanych adsorbentach najlepiej opisała izoterma adsorpcji Freundlicha, której parametry zestawiono w tabeli 3. Kształt izoterm był charakterystyczny dla układów, w których rozpuszczalnik jest silnie adsorbowany (klasa S). Największy poziom współczynnik k_F izotermy Freundlicha osiągnął w roztworze WD_P dla

TbN (tab. 3). Parametry k_F dla Tb/Fe dla każdego rodzaju wody były porównywalne. Obliczone wartości współczynnika k_F wskazują, że aktywacja żelazem zwiększyła pojemność sorpcyjną tobermorytu względem jonów fosforanowych. Rozbieżności w wartościach parametru $1/n_F$ pomiędzy roztworem WD_P, a WN1_P i WN2_P mogą być związane z zawartością w wodzie naturalnej innych jonów, które mogły osłabiać proces wiązania jonów fosforanowych.

W wodzie naturalnej TbN wykazywał większą zdolność do adsorpcji wskazując na to wartości parametru $1/n_F$. Było to najprawdopodobniej związane z oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami adsorbentu.

4.2. Use of alginate matrices crosslinked with iron(III) ions for removal of heavy metal ions from sewage (P2)

Stosunkowo małe powinowactwo sorpcyjne jonów fosforanowych do badanego w pracy P1 aktywowanego żelazem tobermorytu spowodowało, że w kolejnych pracach prowadzono badania z użyciem innowacyjnego adsorbentu alginianowego sieciowanego jonami żelaza(III) (Alg/Fe). Duże powinowactwo sorpcyjne jonów fosforanowych do tego adsorbentu w szerokim zakresie temperatur i pH zostało potwierdzone wcześniej prowadzonymi badaniami w Pracowni Chemii Ogólnej i Analizy Środowiska Katedry Bioinżynierii Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Alginiany ze względu na dużą ilość grup karboksylowych charakteryzują się naturalnym powinowactwem do kationów metali. W ramach tego artykułu badano izotermy adsorpcji Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} na adsorbencie Alg/Fe. Aby sprawdzić konkurencyjność elementów wchodzących w skład wody odciekowej badano adsorpcję z roztworów metali przygotowanych w wodzie odciekowej i w wodzie destylowanej.

Badania wykazały, że ilość jonów metali zaadsorbowanych na adsorbencie Alg/Fe zwiększała się z upływem czasu. Adsorbent Alg/Fe po 2 h trwania procesu pozwolił usunąć z roztworu 1,66% jonów Cu^{2+} , 1,45% jonów Zn^{2+} , 0,65% jonów Cd^{2+} i 41,10% jonów Pb^{2+} . Po 48 h w badanych układach został ustalony stan równowagi. Po tym czasie z roztworu usunięto 3,13% jonów Cu^{2+} , 2,22% jonów Zn^{2+} , 1,33% jonów Cd^{2+} i 78,51% jonów Pb^{2+} .

Zgodnie z klasyfikacją Gilesa kształt otrzymanych izoterm adsorpcji jonów Cd^{2+} i Pb^{2+} w WD oraz jonów Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} w WO_M wskazywał, że są to izotermy klasy L, charakterystyczne dla układów, w których nie ma konkurencyjnego oddziaływania adsorbentu z rozpuszczalnikiem. Najłatwiej usuwane z WD_M były jony Pb^{2+} , wartość

parametru k_F dla tego procesu wynosiła 11,30 (tab. 4) i była prawie czterokrotnie większa niż wartość obliczona dla procesu adsorpcji w WO_M. Wskazuje to na konkurencyjny charakter składników WO w stosunku do jonów Pb^{2+} w badanym procesie adsorpcji. Powinowactwo sorpcyjne jonów metali do adsorbentu Alg/Fe³⁺ w WD_M układało się w kolejności $Pb^{2+}>Cu^{2+}>Cd^{2+}>Zn^{2+}$. Zjawiska konkurencyjności adsorbatów nie stwierdzono dla pozostałych jonów, ich usuwanie znacznie lepiej przebiegało w WO_M w porównaniu z WD_M.

Tabela 4. Parametry izotermy Freundlicha adsorpcji jonów Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} na adsorbencie Alg/Fe w roztworach metali przygotowanych w wodzie destylowanej (WD_M) i w wodzie odciekowej (WO_M)

| Roztwór | Metal | Freundlich Model | | |
|---------|-----------|------------------|------------|-------------|
| | | $1/n_F$ | k_F | R_{adj}^2 |
| WD_M | Zn^{2+} | 0,90± 0,06 | 0,08± 0,02 | 0,68 |
| | Cu^{2+} | 0,17± 0,02 | 0,63± 0,02 | 0,78 |
| | Cd^{2+} | 0,55± 0,03 | 0,11± 0,01 | 0,96 |
| | Pb^{2+} | 0,62± 0,02 | 11,3± 0,20 | 0,99 |
| WO_M | Zn^{2+} | 0,28± 0,05 | 2,67± 0,35 | 0,61 |
| | Cu^{2+} | 0,71± 0,03 | 5,19± 0,23 | 0,85 |
| | Cd^{2+} | 0,25± 0,02 | 2,83± 0,21 | 0,95 |
| | Pb^{2+} | 0,66± 0,07 | 2,81± 0,23 | 0,90 |

4.3. Competitive Interaction of Phosphate with Selected Toxic Metals Ions in the Adsorption from Effluent of Sewage Sludge by Iron/Alginate Beads (P3)

Prowadzone w pracy (P2) badania w układach zawierających jeden jon metalu potwierdziły powinowactwo sorpcyjne jonów Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} do adsorbentu Alg/Fe. Ścieki są mieszaniną wielu zanieczyszczeń [Erto 2012], rzeczywiste warunki adsorpcji znacznie lepiej odzwierciedlają badania prowadzone w układach wieloskładnikowych. Metody, które opierają się na układach jednoskładnikowych nie wykazują interakcji, które zachodzą w trakcie adsorpcji poszczególnych składników roztworu [Ali 2021]. W szczególności adsorpcja jonów metali ciężkich w układach wieloskładnikowych została uznana za proces silnego antagonistycznego usuwania, w którym właściwości i stężenia związków wpływają na wydajność adsorbentu.

W ramach tej części pracy badano adsorpcję jonów fosforanowych i jonów metali toksycznych Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} na adsorbencie Alg/Fe z układów wieloskładnikowych. Adsorpcja była prowadzona z roztworów wzbogaconych w jony fosforanowe przygotowanych w WD (WD_P) oraz w WO (WO_P) oraz z tych samych roztworów wzbogaconych w jony metali toksycznych (WD_PM i WO_PM). Badania prowadzono przy stałym początkowym stężeniu jonów metali w badanych roztworach.

Kinetykę adsorpcji jonów fosforanowych oraz adsorpcji jonów metali najlepiej opisywał model kinetyczny pseudo drugiego rzędu.

Wiązanie jonów fosforanowych z wieloskładnikowych roztworów jonów metali wzrastało w czasie trwania procesu. W badanych układach stan równowagi ustalił się po 56 h przy czym z roztworów WD_P i WD_PM usunięto 70,1% i 59,2% jonów fosforanowych, a z WO_P i WO_PM odpowiednio 76,5%, 63,3%. Zmiany zawartości badanych metali na adsorbencie alginianowym podczas procesu adsorpcji jonów fosforanowych wykazały, że najwięcej ołowiu zostało usunięte z WD_PM, natomiast najwięcej miedzi z roztworów WO_PM. W obu badanych układach najniższą adsorpcję stwierdzono dla Zn^{2+} . Po 56 godz. z WD_PM usunięto 70,6% Pb^{2+} , 56% Cu^{2+} , 14,1% Zn^{2+} i 28,84% Cd^{2+} , a z WO_PM 70,4% Pb^{2+} , 84,5% Cu^{2+} , 26,6% Zn^{2+} i 51,7% Cd^{2+} . Powinowactwo sorpcyjne badanych metali do adsorbentu Alg/Fe zmieniało się w kolejności: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ w WO_PM oraz $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ w WD_PM.

Zgodnie z klasyfikacją Gilesa kształt izoterm adsorpcji jonów fosforanowych w badanych układach wskazuje, że są to izotermy klasy L, charakterystyczne dla układów, w których nie ma konkurencyjnego oddziaływania adsorbentu z rozpuszczalnikiem. Układ adsorpcji jonów fosforanowych z WD_P i WD_PM najlepiej opisał model Freundlicha (tab. 5). Ten typ izoterm zakłada, że wielowarstwowy proces adsorpcji zachodzi na niejednorodnej powierzchni. Wartości k_F były wyższe w WD_PM niż WD_P, co wskazuje, że w stanie równowagi w układzie tym występowała większa pojemność sorpcyjna adsorbentu Alg/Fe w stosunku do jonów fosforanowych w porównaniu z jonami badanych metali.

Tabela 5. Stałe izotermy Freundlicha i Langmuira dla adsorpcji jonów fosforanowych na adsorbencie alginianowym usieciowanym jonami żelaza(III). WD_P — woda destylowana wzbogacona w jony fosforanowe, WO_P — odciek z osadu wzbogacony w jony fosforanowe, WD_PM — woda destylowana wzbogacona jonami fosforanowymi i metali, WO_PM — odciek z prasy wzbogacony jonami fosforanowymi i metalowymi.

| Roztwór | Freundlich Model | | | Langmuir Model | | |
|---------|------------------|-----------------|-------------|---|--|-------------|
| | $1/n_F$ | k_F | R_{adj}^2 | q_m ($\text{mgPO}_4 \text{ g}^{-1}$) | k_L ($\text{L}\cdot\text{mgPO}_4^{-1}$) | R_{adj}^2 |
| WD_P | 0.49 ± 0.06 | 9.98 ± 0.89 | 0.968 | 89.3 ± 21.9 | 0.055 ± 0.008 | 0.913 |
| WD_PM | 0.44 ± 0.01 | 14.5 ± 0.34 | 0.998 | 112 ± 32.0 | 0.063 ± 0.007 | 0.947 |
| WO_P | 0.42 ± 0.08 | 19.8 ± 3.26 | 0.898 | 100 ± 11.8 | 0.135 ± 0.005 | 0.994 |
| WO_PM | 0.48 ± 0.05 | 11.0 ± 0.95 | 0.964 | 83.5 ± 8.01 | 0.083 ± 0.003 | 0.993 |

Adsorpcję jonów fosforanowych z WO_P i WO_PM najlepiej opisał model Langmuira. Wartość k_L była większa w roztworze WO_P w porównaniu z WO_P, co wskazuje, że w stanie równowagi większe powinowactwo jonów fosforanowych do adsorbentu Alg/Fe stwierdzono przy braku jonów metali wielowartościowych.

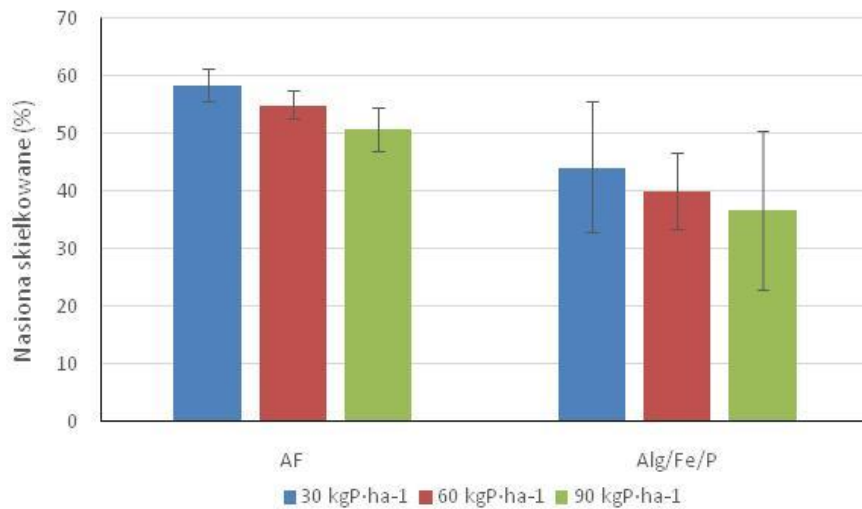
4.4. Fertilization with Municipal Wastewater Phosphorus Adsorbed to Alginate Beads: Results from a Pot Experiment with Italian Ryegrass (P4)

Według zasad zrównoważonego rolnictwa winno się kłaść nacisk na optymalne korzystanie z zasobów ziemi w tym także zasobów P. Potrzeba wzbogacenia gleb w materię organiczną oraz konieczność ochrony środowiska wpłynęły na zainteresowanie włączenia do nawożenia substancji odpadowych pochodzenia biologicznego [Malinowska 2011]. Jednym z przykładów jest alginian, który jest hydrożelem wpływającym na fizjologiczne aktywności roślin m.in. wpływa na aktywność kiełkowania, wydłużenie pędów i pobudzenie wzrostu korzeni [Hassan 2006].

W pracy przeprowadzono wstępną ocenę potencjału nawozowego adsorbentu Alg/Fe wzbogaconego w P w procesie adsorpcji z filtratu pochodzącego z przeróbki osadu ściekowego (Alg/Fe/P).

Przeprowadzone badania wazonowe wykazały, że zastosowane dawki oraz forma dwóch porównywanych preparatów nawozowych - Alg/Fe/P i nawozu mineralnego (AF)

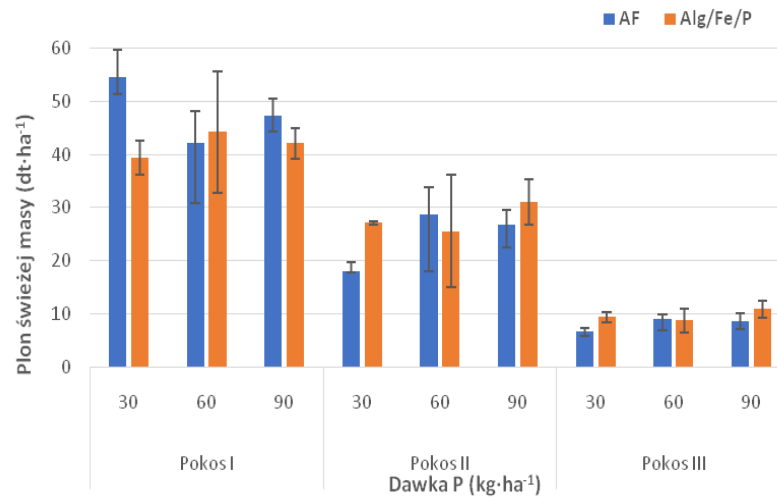
wpłynęły na zróżnicowanie kiełkowania nasion życicy wielokwiatowej (rys. 1). Największe skielkowanie stwierdzono dla obu typów nawozów w dawce P 30 kg·ha⁻¹, natomiast najmniejsze w 90 kg·ha⁻¹. Najwięcej nasion skielkowało na obiekcie nawożonym nawozem mineralnym (54%), a w przypadku nawożenia Al/Fe/P 40%.



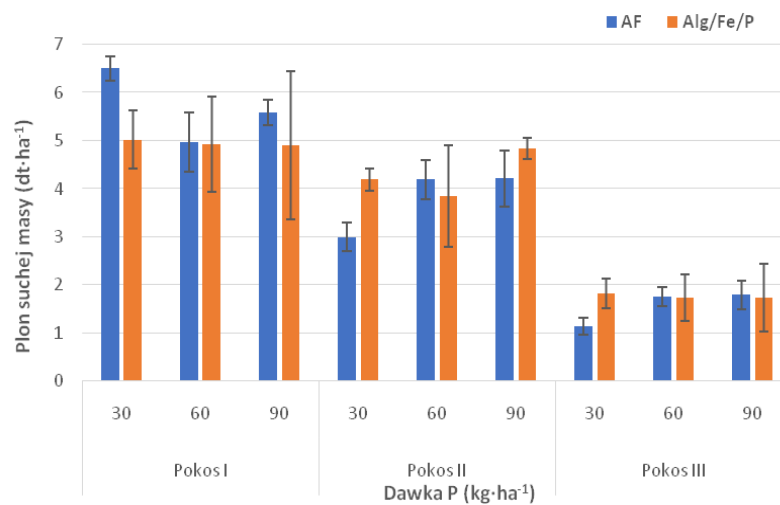
Rys. 1 Liczba nasion życicy wielokwiatowej, które skielkowały w zależności od rodzaju nawożenia.

Porównanie cech morfologicznych roślin zebranych w pokosie I nie wykazało istotnego wpływu rodzaju nawozu na cechy morfologiczne życicy wielokwiatowej. Zmiany morfologiczne życicy wielokwiatowej związane z różną dawką nawozu oraz z kolejnym cięciem, dla obu badanych preparatów nawozowych przebiegały w podobny sposób. Wszystkie badane parametry morfologiczne zmniejszały się wraz z kolejnym pokosem.

A



B

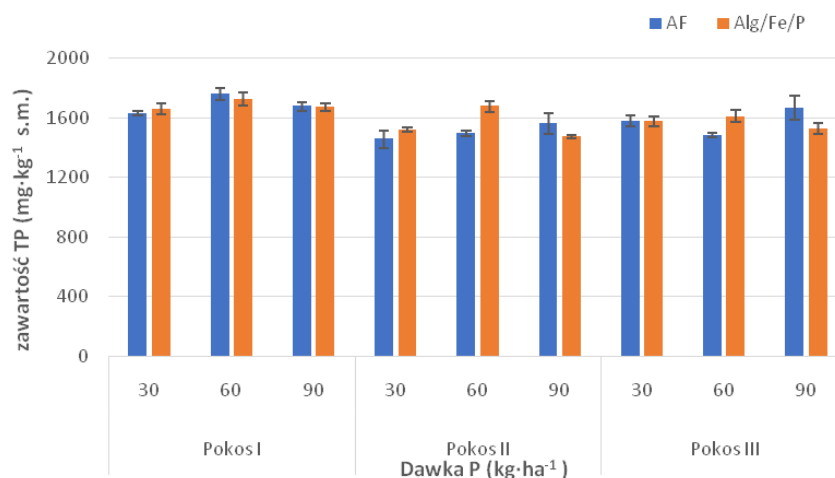


Rys. 2 Plon życicy wielokwiatowej w zależności od pokosu oraz rodzaju i dawki nawożenia((**A**)—świeża masa; (**B**)—sucha masa). AF—nawóz mineralny; Alg/Fe/P—kapsułki hydrożelowe z zaadsorbowanym P; dt/ha—decytona/hektar.

Plon życicy wielokwiatowej zmniejszał się z każdym kolejnym koszeniem (rys. 2). Nie stwierdzono wpływu dawki Alg/Fe/P na wielkość plonu, natomiast w przypadku AF był on istotnie mniejszy przy dawce 60 mg·ha⁻¹ w porównaniu z dwoma pozostałymi dawkami.

Wyjątek stanowił plon zebrany podczas koszenia III, który był porównywalny dla wszystkich stosowanych dawek AF.

W przypadku zastosowania nawożenia mineralnego średnia zawartość P ogólnego wzrastała wraz z poziomem dawki w następujący sposób: 1554, 1578 i 1632 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. odpowiednio przy 30, 60 i 90 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ (rys. 3). Dla nawożenia Alg/Fe/P średnia zawartość fosforu ogólnego (TP) wyniosła 1670 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Dla pozostałych dwóch dawek zawartość była porównywalna i kształtowała się następująco 1583 i 1557 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. odpowiednio przy 30 i 90 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$. Największą zawartość TP stwierdzono w trawie z pokosu I przy dawce nawozu 60 $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$, wynoszącą odpowiednio 1758 i 1725 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. dla AF i Alg/Fe/P (rys. 3). W doświadczeniu stwierdzono wiele istotnych różnic pomiędzy poszczególnymi pokosami i dawkami, średnia zawartość TP obliczona dla całego plonu była porównywalna i wyniosła odpowiednio 1588 i 1603 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. dla AF i Alg/Fe/P.



Rys. 3 Zawartość TP w życicy wielokwiatowej w zależności od pokosu oraz rodzaju i dawki nawożenia. AF—nawóz mineralny; Alg/Fe/P— kapsułki hydrożelowe z zaadsorbowanym P

Dla obu typów nawożenia największą zawartość cynku(Zn) i miedzi(Cu) stwierdzono w pokosie I, w kolejnych pokosach zawartość tych pierwiastków była mniejsza. W przypadku pozostałych badanych metali ich zawartość przez cały okres wzrostu roślin była porównywalna.

Zastosowane nawozy istotnie wpłynęły na zawartość badanych form P w glebie, które wzrosła pod koniec doświadczenia. Zawartość TP po zastosowaniu obu rodzajów nawozu wzrosła dla AF o 66%, a dla Alg/Fe/P o 70%. Natomiast zawartość fosforu przyswajalnego (AP) wzrosła o 47% przy zastosowaniu AF i 38% przy Alg/Fe/P. Wraz ze wzrostem dawki nawozu Alg/Fe/P zwiększała się także ilość żelaza w glebie.

4.5. Phosphorus dispersion is a growing environmental hazard (P5)

Wraz ze wzrostem liczby ludności i postępującej produkcji roślinnej i zwierzęcej dochodzi do nadmiernego rozpraszania P w środowisku. Obieg P dotyczy jedynie ekosystemów lądowych i wodnych przyczyniając się głównie do eutrofizacji tych drugich. Zanieczyszczanie wód powierzchniowych P jest procesem naturalnym, jednak potęgowane jest to przez działalność człowieka np. z rolnictwa. Wzbogacenie wody tym pierwiastkiem może nastąpić poprzez opad atmosferyczny, zrzut ścieków czy spływ powierzchniowy.

Do surowców krytycznych zaliczany jest P pozyskiwany głównie z fosforytów i apatytów, które są nieodnawialne. Badania potwierdzają, że wkrótce źródła P zostaną wyczerpane. W związku z tym należy ograniczyć konwencjonalne źródła P i zacząć poszukiwać alternatywnych, aby utrzymać produkcję na optymalnym poziomie. Jedną z możliwości jest recykling P poprzez odzysk np. ze ścieków komunalnych.

5. Podsumowanie i wnioski

Wzrost ludności na świecie wymaga zwiększenia bezpieczeństwa żywnościowego. P wykorzystywany w produkcji nawozów jest pozyskiwany z fosforytów, które są nieodnawialne. Nadmierne rozpraszanie P w środowisku powoduje eutrofizację zbiorników wodnych, ograniczając przy tym różnorodność flory i fauny. Dlatego należy ograniczać rozpraszanie P w środowisku i podejmować próby jego recyklingu np. poprzez odzysk z odpadów i ponowne zastosowanie w rolnictwie. W przypadku adsorpcji z produktów przeróbki ścieków poważnym zagrożeniem dla tego procesu są metale toksyczne. Przeprowadzone badania pozwoliły wysunąć następujące wnioski:

1. Jony fosforanowe wykazują porównywalne powinowactwo sorpcyjne do nieaktywowanego i aktywowanego żelazem adsorbentu zeolitowego tobermorytu. Aktywacja zeolitu żelazem zwiększyła jego pojemność sorpcyjną o 25%, ale zmniejszyła jego siłę adsorpcji.
2. Adsorbent alginianowy sieciowany jonami żelaza(III) adsorbował w środowisku wodnym jony wszystkich badanych metali toksycznych: miedzi, kadmu, ołowiu i cynku. Porównanie usuwania badanych jonów z ich roztworów przygotowanych w wodzie destylowanej i w wodzie odciekowej z osadu ściekowego wykazało, że były one lepiej adsorbowane z wody odciekowej. Wyjątkiem były jony Pb^{2+} , dla adsorpcji których stwierdzono konkurencyjne oddziaływanie składników filtratu, prowadzące do czterokrotnego zmniejszenia adsorpcji w porównaniu z procesem prowadzonym w środowisku wody destylowanej. W wodzie odciekowej adsorbent Alg/Fe wykazał największą pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów Cu^{2+} , była ona średnio dwa razy większa w porównaniu z pozostałymi badanymi jonami Cd^{2+} , Pb^{2+} i Zn^{2+} .
3. Badanie konkurencyjności adsorpcji jonów fosforanowych i metali wielowartościowych przez Alg/Fe wykazało, że adsorpcja jonów fosforanowych w wodzie destylowanej wzbogaconej w fosforany i jony metali (WD_PM) była efektywniejsza w porównaniu z adsorpcją z roztworu tych jonów przygotowanych w wodzie odciekowej (WO_PM). Dodatek metali aktywował adsorpcję jonów fosforanowych, na co wskazuje istotnie wyższa wartość adsorpcji w WD_PM w

porównaniu do wody destylowanej wzbogaconej jedynie w jony fosforanowe (WD_P). W odcieku wzbogaconym w jony fosforanowe i metale (WO_PM) adsorpcja fosforanów na Alg/Fe była istotnie mniejsza w porównaniu z adsorpcją w odcieku z samymi jonami fosforanowymi (WO_P).

4. Dla testowanych układów ciecz/adsorbent powinowactwo badanych jonów metali do Alg/Fe kształtowało się następująco w kolejności malejącej: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ w roztworach przygotowanych w wodzie destylowanej wzbogaconej w jony fosforanowe i metale (WD_PM) oraz $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ w odcieku wzbogaconym w jony fosforanowe i metale (WO_PM).
5. Przeprowadzone doświadczenie wazonowe wykazało, że nawożenie nawozem mineralnym i adsorbentem alginianowym sieciowanym jonami żelaza(III) wzbogaconymi w P w procesie adsorpcji z wody odciekowej dało zbliżone plony życicy wielokwiatowej (*Lolium multiflorum* Lam.) odm. Turtetra. Rośliny i gleba dla obu typów nawożenia charakteryzowały się podobnym składem makro- i mikroelementowym. Rośliny nawożone preparatem alginianowym charakteryzowały się istotnie większą zawartością Fe i Cu.
6. Preparat alginianowy otrzymany przez wzbogacenie adsorbentu Alg/Fe jonami fosforanowymi z odcieku przeróbki osadu ściekowego może konkurować z nawozem mineralnym w uprawie życicy wielokwiatowej przy zachowaniu porównywalnych plonów.
7. Badany adsorbent alginianowy Alg/Fe adsorbuje obok jonów fosforanowych również metale toksyczne dlatego może on być stosowany w recyklingu P z produktów przeróbki ścieków pochodzących z aglomeracji zlokalizowanych na nieuprzemysłowionym obszarze.

Rezultaty przedstawione w ramach niniejszej pracy potwierdziły osiągnięcie założonych celów. Zrealizowane badania wpisują się w globalny trend równoważnego rozwoju z myślą o przyszłych pokoleniach. Podsumowując wyciągnięte wnioski z przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że zastosowanie adsorbentu alginianowego sieciowanego jonami żelaza (III) może mieć istotne znaczenie w odzyskiwaniu fosforu z

ciekłych produktów przeróbki ścieków i ponowne jego użycie w hodowli roślin. Wydają się też konieczne kontynuowanie badań związanych z wykorzystaniem tego adsorbentu do recyklingu P w środowisku naturalnym.

Literatura

1. Aktar. M. Md., Paramasivam M., Ganguly M., Purkait S., Sengupta D. 2010. Assessment and occurrence of various heavy metals in surface water of Ganga river around Kolkata: a study for toxicity and ecological impact. *Environmental Monit Assess.* 160: 207–213
2. Asfia A. Ali A. 2017. Unraveling the Cumulative Effect of Soil-Applied Radiation-Processed Sodium Alginate and Polyacrylamide on Growth Attributes, Physiological Activities, and Alkaloids Production in Periwinkle [*Catharanthus roseus* (L.) G. Don]. *Catharanthus roseus*: 365-381
3. Bashan L., Bashan Y. 2004. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Research.* (38)19; 4222–4246
4. Bergier T. 2012. Efektywność oczyszczania ścieków w przydomowej hybrydowej oczyszczalni hydrofitowo-biologicznej. *Woda-środowisko-obszary wiejskie (I–III)*: t. 12 z. 1 (37)
5. Bezak-Mazur E., Stoińska R. 2013. Zdolności sorpcyjne osadów ściekowych kondycjonowanych w warunkach środowiskowych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska.* 15(1): 87-92
6. Borkowski S. 2004. Jakość cieczy osadowych powstających w procesach przeróbki osadów ściekowych. *Forum eksploatatora. Forum Eksploatatora.* 3-4: 10-12.
7. Burzyńska I. 2015. Zmiany stężeń fosforanów w wodach rolniczej zlewni rzeki Raszynki. *Polish Journal of Agronomy.* 23: 24–30
8. Bradford-Hartke Z., Razmjoi A. 2021. Factors affecting phosphorus recovery as struvite: Effects of alternative magnesium sources. *Desalination.* 504,114949:1-10
9. Chiban M., A. Soudani A. 2012. Wastewater treatment by batch adsorption method onto micro-particles of dried *Withania frutescens*

- plant as a new adsorbent. *Journal of Environmental Management*. 95: 61-65
10. Ciesielczuk T. 2016. Ekstrakcja fosforu z osadów ściekowych i popiołów ze spalania osadów – analiza problemu. *Polish Journal for Sustainable Development*. 20: 21-28
 11. Cordell D., Drangert JO., White S. 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environ. Change*. 19: 292-305
 12. Daniłowicz A. 2016. Podczyszczanie wód osadowych pochodzących z odwadniania przefermentowanych osadów ściekowych w fotobioreaktorach glonowych. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska*. 18(2): 45-54
 13. Eberhardt T., Min SH. 2008. Biosorbents prepared from wood particles treated with anionic polymer and iron salt: Effect of particle size on phosphate adsorption. *Bioresource Technology*. 99: 626-630
 14. Eberhardt T., Min SH., Han JS. 2006. Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride *Bioresource Technology*. 97: 2371
 15. Egleab L., Rechbergerab, H., Krampea J., Zessnerab M. 2016. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of the Total Environment*. 571: 522–542
 16. EN 1189:1996, Water quality. Determination of phosphorus. Ammonium molybdate spectrometric method
 17. Erto A. Lancia A., Musmarra D. 2012. A Real Adsorbed Solution Theory model for competitive multicomponent liquid adsorption onto granular activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*. 154: 45-50
 18. Filippelli G.M. 2008. The global phosphorus cycle: Past, Present, and Future. *Elements*. 4(2): 89-95.
 19. Gert B., Caldwell I., Rosemarin A. 2009. Peak phosphorus The next inconvenient truth *The Broker online*. 1-5
 20. Gibbs, M. M., Hickey C.W., Ozkundakci D. 2011 Sustainability assessment and comparison of efficacy of four P-inactivation agents for

- managing internal phosphorus loads in lakes: sediment incubations. *Hydrobiologia*. 658 (1): 253-275
21. Głodowska M., Gałązka A. 2018. Intensyfikacja rolnictwa a środowisko naturalne. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych*. 592: 3-13
22. Gondek K., Filipek-Mazur B. 2006. Ocena efektywności nawożenia osadami ściekowymi na podstawie plonowania roślin i wykorzystania składników pokarmowych. *Acta Scientiarum Polonorum Formatio Circumiectus*. 5: 39–50
23. Grace J., Ngatia L. 2019. Biochar Phosphorus Sorption-Desorption: Potential Phosphorus Eutrophication Mitigation Strategy. *Biochar - An Imperative Amendment for Soil and the Environment*. IntechOpen. 1-15
24. Hacaga M. 2017. Surowce krytyczne, a Unia Europejska w perspektywie 2050 r. geopolityczny wymiar ochrony. *Przyszłość: Świat-Europa-Polska*. 4(40)
25. Han JS., Hur N., Choi B., Min SH. 6th Inter-Regional Conf. on Environment-Water “Land and water use planning and management”, Albacete (Hiszpania), 3–5 września 2003 r.
26. Hassan A. 2006. Characterization and possible agricultural application of polyacrylamide/sodium alginate crosslinked hydrogels prepared by ionizing radiation. *Journal of Applied Polymer Science*. 101: 3572–3580
27. Henze, M., 1997. Trends in advanced wastewater treatment. *Water Science and Technology*. 35(10): 1-4
28. Ho YS. 2006. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. 136(3):681-689
29. Hwang H.J., Choi E. 1998. Nutrient control with other sludges in anaerobic digestions of BPR sludge. *Water Science and Technolgy*. 38: 295–302.
30. Isik Z., Saleh M., Dizge N. 2021. Adsorption studies of ammonia and phosphate ions onto calcium alginate beads. *Surfaces and Interfaces*. 26: 101-330
31. Iticescua C., Georgescu L., Murariu G., Circiumaru A., Timofti M. 2018. The Characteristics of Sewage Sludge Used on Agricultural Lands. In

- Recent Advances on Environment, Chemical Engineering and Materials, Proceedings of the AIP Conference Proceedings, Sliema, American Institute of Physics: College Park, MD, USA; pp. 020001-1–020001-8
32. Kaczor G. 2009. Stężenia zanieczyszczeń w ściekach odprowadzanych z wiejskich systemów kanalizacyjnych województwa małopolskiego. *Infrastruktura i ekologia terenów wiejskich*. 9: 97–104
 33. Kasprzyk M. 2017. Możliwość odzysku fosforu z odcieków, osadów ściekowych i popiołów po termicznym przekształcaniu osadów. *Ecological Engineering*. 18(4): 65–78
 34. Klapper H. 2003. Technologies for Lake Restoration. *Journal of Limnology*. 62: 73-90
 35. Korbecka-Glinka G., Wiśniewska-Wrona M. 2021. Zastosowanie polimerów naturalnych do uszlachetniania materiału siewnego. *Polimery*. 66(1): 11-20
 36. Korzeniowska J. 2011. Nowe trendy w wykorzystaniu fosforytów w rolnictwie. *Postępy Nauk Rolniczych*. 3: 57–66
 37. Krishnan KA., Haridas A. 2008. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *Journal of Hazardous Materials*. 152(2): 527
 38. Kruger O. 2017. Phosphorus in recycling fertilizers - analytical challenges. *Environmental Research*. 155: 353-358
 39. Malinowska E. Kalembasa S. 2011. Wpływ dawek osadu ściekowego oraz wapnowania na zawartość Li, Ti, Ba Sr i As w roślinach testowych. *Inżynieria Ekologiczna*. 27: 110-119
 40. Mezenner N., Bensmaili A. 2009. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chemical Engineering Journal*. 147(2-3): 87-96
 41. Nair PS., Logan TJ. 1984. Inter laboratory Comparison of a Standardized Phosphorus Adsorption Procedure. *Journal of Environmental Quality*. 13(4): 591-595
 42. Namasivayam C., D. Sangeetha D. 2004. Equilibrium and kinetic studies of adsorption of phosphate onto ZnCl₂ activated coir pith carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 280: 359

43. Pawlewicz A., Włóka D., Kacprzak M. 2018. Produkcja mikokapsulek stosowanych w bioremediacji oraz wspomaganiu wzrostu roślin. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*. 22(1), 27-39
44. Qinyan Y., Yaqin Z., Qian L., Wenhong L. 2010. Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *J. Hazard. Mater.* 176(1-3): 741.
45. Raineesh S., Bajpai J., Acharya S. 2014. Designing slow water-releasing alginate nanoreservoirs for sustained irrigation in scanty rainfall areas. *Carbohydrate Polymers*. 102:513-520
46. Rodziewicz J. 2017. Charakterystyka ścieków z zakładu utylizacji odpadów pochodzenia zwierzęcego. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 20(3): 359-370
47. Rugnini L., Costa G. 2018. Phosphorus and metal removal combined with lipid production by the green microalga *Desmodesmus* sp.: An integrated approach. *Plant Physiology and Biochemistry*. 125: 45
48. Saerens B., Geerts S. 2021. Phosphorus recovery as struvite from digested sludge – experience from the full scale. *Journal of Environmental Management* 280,111743: 1-6
49. Sapek, A. 2009. Phosphorus in the human food chain and the Polish environment. *Inżynieria Ekologiczna*. 21: 62-72
50. Shin EW., Karthikeyan KG., Tshabalala MA. 2005. Orthophosphate Sorption onto Lanthanum-Treated Lignocellulosic Sorbents. *Environmental Science & Technology*. 39(16): 6273-6279.
51. Singh R.P., Agrawal M. 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Management*. 28: 347-358.
52. Siwek H., Bartkowiak A., Włodarczyk M., Sobecka K. 2016. Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Alginate/Iron (III) Chloride Capsules: a Laboratory Study. *Water Air and Soil Pollution*. 227: 427
53. Siwek M. 2008. Rośliny skażonymi metalami ciężkimi środowisku przemysłowym. Część I. Pobieranie, transport i toksyczność metali ciężkich (śladowych). *Wiadomości Botaniczne*. 52(1/2): 7-22
54. Struk-Sokołowska J. 2011. Wpływ ścieków mleczarskich na frakcje ChZT ścieków komunalnych. *Inżynieria Ekologiczna* 24: 130-144

55. Tomadoni B., Salcedo MF. 2020. Macroporous alginate-based hydrogels to control soil substrate moisture: Effect on lettuce plants under drought stress. *European Polymer Journal*. 137: 109-953
56. Tomczak E., Szczerkowska D. 2010. Równowaga sorpcyjna jonów metali ciężkich na sorbentach pochodzenia roślinnego. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*. 49(1): 115-116
57. Tujaka A., Gosek S. 2009. Wykorzystanie fosforu w zależności od wielkości dawki i formy nawozu fosforowego. *Fragmenta Agronomica*. 26(2): 158–164
58. Vanlauwe B., Giller K.E. 2006. Popular myths around soil fertility management in sub-Saharan Africa. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 116: 34–46.
59. Villalba G., Liu Y., Schroder H. 2008. Global phosphorus flows in the industrial economy from a production perspective. *Journal of Industrial Ecology*. 12(4):557-569
60. Wang B., Wan Y., Zheng Y., Lee X. 2018. Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Critical reviews in Environmental Science and Technology*. 49: 318-356
61. Wang Y., Feng Y. 2018. Alginate-based attapulgite foams as efficient and recyclable adsorbents for the removal of heavy metals. *Journal of Colloid and Interference Science*. 514: 190-198
62. Wang Y., Yao W., Wang Q., Yang Z. 2016. Synthesis of phosphate-embedded calcium alginate beads for Pb(II) and Cd(II) sorption and immobilization in aqueous solutions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 26: 2230–2237
63. Wzorek Z. 2006. Popioły ze spalania odpadów z przemysłu mięsnego i osadów ściekowych jako źródło fosforu. *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 3: 83-90
64. Zhong-liang S., Fu-mei L., Shu-hua Y. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using activated carbon loaded with Fe(III) oxide. *New Carbon Materials*. 26(4): 299-306

**KOPIE OPUBLIKOWANYCH ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH
STANOWIĄCY ROZPRAWĘ DOKTORSKĄ WRAZ Z
OŚWIADCZENIAMI AUTORÓW**

Adsorption of phosphates on zeolite adsorbents in aquatic environment

Adsorpcja jonów fosforanowych na adsorbencie zeolitowym w środowisku wodnym

DOI: 10.15199/62.2017.8.41

Tobermorite adsorbent was activated with $FeCl_3$ and used for removal of PO_4^{3-} ions from their solns. in deionized H_2O and 2 natural waters to study the adsorption kinetics under lab. conditions. After 5 days test, an equil. was reached for all tested systems. The activation resulted in an increase sorption capacity by 25%.

Badano wpływ aktywacji zeolitu na adsorpcję jonów fosforanowych w środowisku wodnym. W warunkach laboratoryjnych badano kinetykę i wielkość adsorpcji jonów fosforanowych na tobermorycie oraz tobermorycie aktywowanym żelazem w wodzie dejonizowanej oraz w wodach pochodzących z naturalnych zbiorników wodnych. Dla wszystkich badanych układów stan równowagi ustalił się po 5 dobach trwania doświadczenia. Aktywacja zeolitu żelazem zwiększyła jego pojemność sorpcyjną jonów fosforanowych o 25%.

Jednym z ubocznych skutków intensyfikacji rolnictwa i gwałtownego wzrostu liczby ludności na świecie jest rozpraszanie fosforu w środowisku poprzez łańcuch pokarmowy człowieka^{1, 2)}, który obejmuje glebę, plody rolne, przetworzoną żywność, jej

odpady i ścieki bytowe. Obecnie jedynym ekonomicznie opłacalnym źródłem fosforu są fosforyty, których zasoby są nieodnawialne. Międzynarodowe Zrzeszenie Producentów Nawozów (IFA) sygnalizuje, że złoża fosforowe mogą skończyć się w ciągu 60–240 lat^{2, 3)}, dlatego coraz więcej uwagi poświęca się technologiom recyklingu fosforu. Najważniejszymi alternatywnymi źródłami fosforu są ścieki komunalne, osady ściekowe⁴⁻⁶⁾, odchody hodowlane^{4, 6)} i odpady z przemysłu mięsnego^{5, 6)}, z których otrzymuje się substancje wzbogacone w fosfor do stosowania jako nawóz lub półprodukty do jego produkcji. Rozpraszany w środowisku fosfor kumulowany jest głównie w glebie i w osadach dennych ekosystemów wodnych. Najbardziej negatywnym skutkiem tego procesu jest przyspieszona eutrofizacja wód powierzchniowych, której efektem jest ograniczenie bioróżnorodności i tym samym wypływanie i zarastanie zbiorników wodnych. Podejmuje się wiele działań mających na celu ograniczenie biodostępności fosforu w ekosystemach wodnych. W pierwszej kolejności prowadzi się działania ochronne, które polegają na ograniczeniu dopływu fosforu do wód, wśród których kluczowe znaczenie ma oczyszczanie ścieków. Następnie przeprowadza się działania rekultywacyjne w zbiorniku wodnym. W obu przypadkach podstawowym procesem obniżania zawartości jonów fosforanowych w fazie wodnej jest przesunięcie procesów cyrkulacji tego pierwiastka na granicy faz osad-woda w kierunku jego deponowania w fazie stałej. Osiąga się to metodami fizykochemicznymi poprzez chemiczne wytrącanie, koagulację lub adsorpcję bioprzyswajalnych związków fosforu przy udziale różnego rodzaju sorbentów.



Dr hab. inż. Hanna SIWEK w roku 1992 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – ochrona wód.

* Autor do korespondencji:

Zakład Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, tel.: (91) 449-63-20, fax: (91) 449-63-20, e-mail: hanna.siwek@zut.edu.pl



Mgr inż. Krzysztof PAWELEC w roku 2013 ukończył Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest doktorantem w Zakładzie Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – kształtowanie środowiska.

Ze względu na ogromną skalę eutrofizacji wód prowadzone są badania nad adsorbentami do wiązania związków fosforu w środowisku wodnym, będącymi zarówno minerałami pochodzenia naturalnego, jak też materiałami odpadowymi m.in. z przemysłu lub rolnictwa. Często badane są adsorbenty zawierające związki żelaza, głównie tlenki i węglany. Przykładem naturalnego adsorbentu jest alofan, minerał pochodzenia wulkanicznego bogaty w glinokrzemiany i żelazo⁷⁾. Odpadami zawierającymi żelazo, które adsorbują związki fosforu w środowisku wodnym jest np. zneutralizowany czerwony szlam⁸⁾, zawierający 40–45% Fe₂O₃ lub getyt^{9, 10)}, który jest pospolitym produktem utleniania minerałów żelaza i naturalnym składnikiem gleby. Ze względu na duży wpływ pH oraz potencjału redoks na proces wiązania fosforu przy udziale minerałów i odpadów zawierających żelazo, adsorbenty te mają małe znaczenie aplikacyjne^{11, 12)}. Kolejnym odpadem efektywnie adsorbującym związki fosforu jest popiół lotny, z którego poprzez granulowanie i spiekanie w temp. 1000–1350°C otrzymuje się kruszywo popiołoporytowe o nazwie Pollytag¹³⁾.

Obecnie większe znaczenie aplikacyjne mają minerały i odpady zawierające tlenki i węglany wapnia, np. kalcyt, który ma dużą przewagę nad pozostałymi adsorbentami ze względu na to, że jest naturalnym, nietoksycznym związkiem występującym w środowisku wodnym. Pojemność sorpcyjna kalcytu w stosunku do jonów fosforanowych wynosi średnio 6,4 mg/g, największą efektywność wiązania fosforu wykazuje on w zakresie pH 5–6. Innym minerałem z tej grupy jest opoka, skała węglanowo-krzemionkowa, o dużej zawartości CaCO₃ (55,7%)¹⁴⁾. Fosforany są na niej adsorbowane chemicznie w postaci fosforanów wapnia. Opoka po wyprażeniu w 900°C pozwala na bardzo skuteczne wiązanie fosforu ze ścieków¹⁵⁾.

Istnieje wiele tanich, łatwo dostępnych naturalnych i syntetycznych substancji nieorganicznych i organicznych charakteryzujących się dużą powierzchnią właściwą. W celu zwiększenia selektywności adsorpcji oraz powinowactwa sorpcyjnego jonów fosforanowych do adsorbentów przeprowadza się ich modyfikacje chemiczne poprzez wbudowanie jonów metali wielowartościowych w ich powierzchniowe struktury.

Zhong-liang i wspólni¹⁶⁾ po aktywacji kompozytu węgla aktywnego tlenkiem żelaza(III) uzyskali większą pojemność sorpcyjną jonów fosforanowych. Wzrosła ona z 78,90 mg/g do 98,39 mg/g po aktywacji tlenkiem żelaza. Kolejną grupę sorbentów stanowią zeolity. Są to uwodnione glinokrzemiany metali alkalicznych i ziem alkalicznych, które charakteryzują się zdolnościami jonowymiennymi, adsorpcyjnymi, molekularno-sitowymi oraz katalitycznymi. W celu zwiększenia powinowactwa sorpcyjnego jonów fosforanowych do zeolitów modyfikowano je solami glinu, uzyskując bardzo efektywny adsorbent o nazwie Z2G1 (Aqual-PTM), który wiąże także jony amonowe. Najefektywniej wiąże on jony fosforanowe w zakresie pH 5–7 i wykazuje minimalne zagrożenie toksyczne związkami glinu¹⁷⁾. Największe zastosowanie aplikacyjne w rekultywacji zeutrofizowanych zbiorników wodnych znalazł PhoslockTM, bentonit sodowy modyfikowany lantanem^{18–20)}. Badania wykazały, że 1 g tego adsorbentu może związać 10,5–11,6 mg fosforanów^{20, 21)}. PhoslockTM wiąże jony fosforanowe efektywnie w szerokim zakresie pH 5–8, także w warunkach beztlenowych^{22, 23)}.

Kolejną grupę aktywowanych adsorbentów stanowią odpady rolno-spożywcze, które zawierają grupy karboksylowe i charakteryzują się naturalnym powinowactwem do kationów. Badania potwierdziły, że wbudowanie jonów żelaza^{24–26)} lub lantanu²⁷⁾ w struktury odpadów drzew-

nych albo cynku²⁸⁾ w miększy kokosowy znacznie zwiększa adsorpcję jonów fosforanowych. Podobne rezultaty uzyskano po aktywacji włókna kokosowego²⁹⁾ oraz skorupki jaj kurzych³⁰⁾ jonami żelaza. Do tej grupy sorbentów można zaliczyć innowacyjne hydrożelowe matryce alginian/FeCl₃, które efektywnie wiążą jony fosforanowe w szerokim zakresie pH 4–10 w warunkach utleniających i redukcyjnych³¹⁾. Adsorbent ten może być formowany w dowolne kształty, co daje możliwość usuwania go poza ekosystem wodny i wykorzystania np. jako nawóz.

Celem pracy było zbadanie wpływu aktywacji wybranego zeolitu jonami żelaza(III) na kinetykę oraz wielkość adsorpcji jonów fosforanowych w środowisku wodnym.

Część doświadczalna

Materiały

Jako adsorbent stosowano tobermoryt (prod. Svesten AB), uwodniony krzemian wapnia Ca₅Si₆(O,OH)₁₈·5H₂O, zaliczany do grupy zeolitów, o wielkości ziaren 0,2–4,0 mm, temperaturze topnienia 1250°C i gęstości 500 kg/m³. Skład tobermorytu podano w tabeli 1.

Table 1. Composition of tobermorite³²⁾, %

Tabela 1. Skład tobermorytu³²⁾, %

| SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO |
|------------------|-----|--------------------------------|--------------------------------|-----|
| 61 | 26 | 1,5 | 0,5 | 0,3 |

Aktywację tobermorytu przeprowadzono chlorkiem żelaza(III). W tym celu do 200 cm³ roztworu o zawartości FeCl₃ 50 g/dm³ dodano 10 g zeolitu i mieszaninę wytrząsano przez 1 h. Następnie zeolit przepłukano kilka razy wodą destylowaną do zaniku czerwonej barwy wody, na końcu do kolbki dodano 200 mL wody destylowanej i wytrząsano przez 15 min. Ciecz zlało, a adsorbent suszono przez 4 h w temp. 80°C. Wysuszony adsorbent pozostawiono w laboratorium do osiągnięcia temperatury pokojowej i zamknięto w szczelnym opakowaniu.

Źródłem jonów fosforanowych był KH₂PO₄ (prod. Fluka BioChemika). Stosowano wodę dejonizowaną (WD) oraz w dwie wody naturalne pochodzące z eutroficznych śródlądowych zbiorników polimiktycznych (WN1 i WN2).

Metodyka badań

Kinetykę adsorpcji jonów fosforanowych(V) badano w wodnych roztworach o stężeniu PO₄³⁻ 10 mg/dm³, przygotowanych przez rozpuszczenie KH₂PO₄. Do kolb Erlenmeyera o pojemności 100 mL dodano po 50 mL przygotowanych roztworów i po 0,25 g tobermorytu. Dla każdej wody przygotowano 8 serii pomiarowych w 2 powtórzeniach. Zmiany zawartości PO₄³⁻ w roztworze w fazie wodnej badano w kolejnych seriach po 1, 4, 7, 10, 24, 48, 96 i 168 h. Równolegle badano stężenie PO₄³⁻ w próbach kontrolnych badanych roztworów bez tobermorytu. Zawartość PO₄³⁻ oznaczono spektrofotometrycznie metodą molibdenianową błękitną³³⁾ w spektrofotometrze dwuwiązkowym UV/VIS 8500 firmy Techcomp, przy długości fali 890 nm.

Izotermę adsorpcji wyznaczono w temp. 20°C w roztworach o zawartości jonów fosforanowych 1, 2, 4, 10, 20, 40, 80 mg/dm³. Zmiany zawartości PO₄³⁻ w roztworze badano po 96 h. Mieszaniny były wytrząsane w wytrząsarce laboratoryjnej przez 2 h na początku i na końcu procesu wiązania jonów fosforanowych.

Wyniki badań i dyskusja

Kinetyka adsorpcji fosforanów

Badania kinetyki wiązania PO₄³⁻ przez tobermoryt i tobermoryt aktywowany żelazem wykazały, że ilość zaadsorbowanych jonów fosforanowych zwiększała się z upływem czasu (rys. 1). W obu



Dr inż. Małgorzata WŁODARCZYK w roku 2000 ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – kształtowanie środowiska.

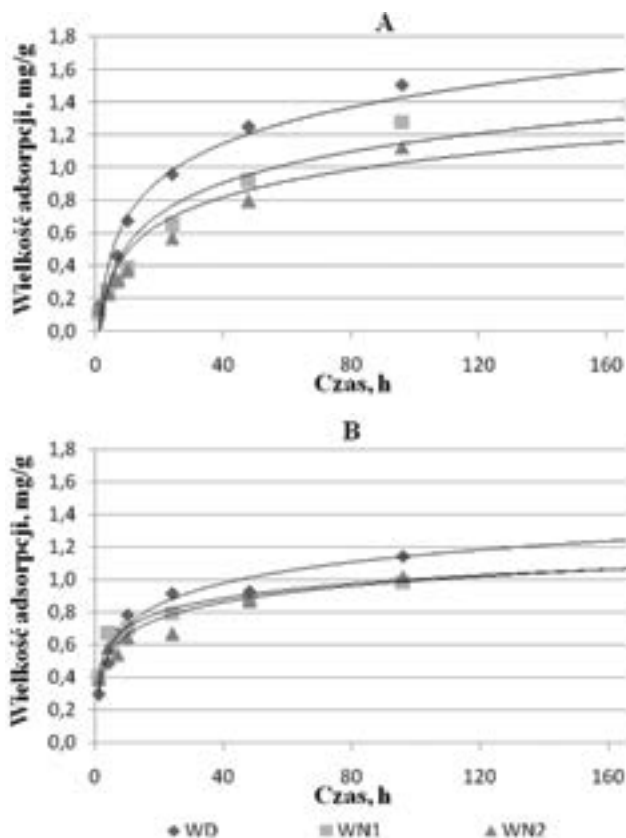


Fig. 1. Kinetics of adsorption of phosphate ions on the tobermorite (A) and the tobermorite activated with iron (B) for processes carried out in deionized water (WD) and 2 natural waters (WN1, WN2) enriched in PO_4^{3-}

Rys. 1. Kinetyka adsorpcji jonów fosforanowych na tobermorycie (A) oraz tobermorycie aktywowanym żelazem (B) dla procesów prowadzonych w wodzie dejonizowanej (WD) oraz w wodach naturalnych (WN1, WN2) wzbogaconych w PO_4^{3-}

przypadkach większość PO_4^{3-} została zaadsorbowana z roztworu tych jonów w wodzie po 96 h. W przypadku tobermorytu nieaktywowanego po 24 h z roztworu w DW usunięto 50,5% PO_4^{3-} , a z roztworów w wodach naturalnych WN1 i WN2 odpowiednio 34,6% i 28,7%. Stosując tobermoryt aktywowany żelazem, po 24 h z roztworu w DW usunięto 45,4% PO_4^{3-} , a z roztworów w WN1 i WN2 odpowiednio 42,3% i 33,5%. W pierwszych 10 h szybkość adsorpcji była większa na zeolicie aktywowanym żelazem niż na zeolicie nieaktywowanym.

We wszystkich badanych układach stan równowagi ustalił się po 5 dobach trwania doświadczenia. Przy zastosowaniu tobermorytu nieaktywowanego usunięto z roztworu w DW 79,2% PO_4^{3-} , a z roztworów w wodach WN1 i WN2 odpowiednio 68,1% i 56,5%. W przypadku tobermorytu aktywowanego żelazem usunięto z roztworu w DW 56,8% PO_4^{3-} , a z roztworów w wodach WN1 i WN2 odpowiednio 52,4% i 51,1% tych jonów.

Izotermy adsorpcji

Wyniki badań adsorpcji PO_4^{3-} na badanych adsorbentach zostały bardzo dobrze opisane izotermą adsorpcji Freundlicha (rys. 2), na co wskazują wysokie współczynniki korelacji, mieszczące się w zakresie 0,98–0,99 (tabela 2). Zgodnie z klasyfikacją Gilesa³⁴ kształt otrzymanych izoterm wskazywał, że były to izotermy klasy S, charakterystyczne dla układów, w których rozpuszczalnik jest silnie adsorbowany. Taki sam kształt izoterm otrzymali autorzy badający adsorpcję fosforu na mieszaninie tlenku żelaza i gipsu³⁵ oraz na miękiszu kokosowym aktywowanym $ZnCl_2$ ²⁸. Dla większości układów adsorpcji jonów PO_4^{3-} na adsorbentach modyfikowanych żelazem^{9, 24–26} kształt izoterm adsorpcji odpowiadał klasie L, charakterystycznej dla układów, w których nie było konkurencyjnego oddziaływania adsorbentu z rozpuszczalnikiem.

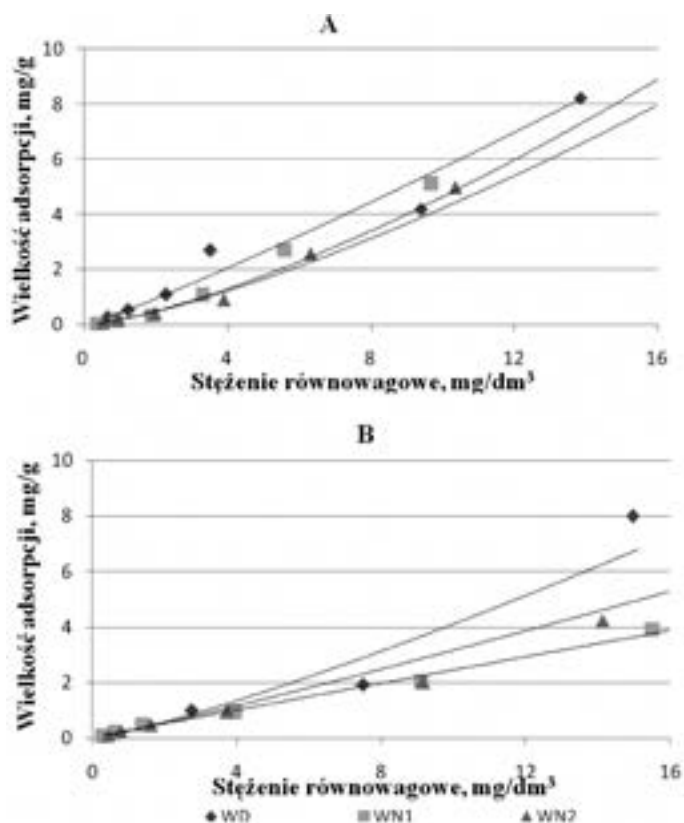


Fig. 2. Adsorption isotherm of phosphate ions on the tobermorite (A) and the tobermorite activated by iron (B) for processes carried out in deionized water (WD) and 2 natural waters (WN1, WN2) enriched in PO_4^{3-}

Rys. 2. Izoterma adsorpcji jonów fosforanowych na tobermorycie (A) oraz tobermorycie aktywowanym żelazem (B) dla procesów prowadzonych w wodzie dejonizowanej (WD) oraz w wodach naturalnych (WN1, WN2) wzbogaconych w PO_4^{3-}

Table 2. Constants of Freundlich isotherms $x/m = k_f C_f^n$ calculated for the studied adsorbents

Tabela 2. Parametry izotermi Freundlicha $x/m = k_f C_f^n$ badanych adsorbentów

| Parametr | Tobermoryt nieaktywowany | | | Tobermoryt aktywowany żelazem | | |
|----------|--------------------------|------|------|-------------------------------|------|------|
| | WD | WN1 | WN2 | WD | WN1 | WN2 |
| n | 1,11 | 1,39 | 1,35 | 1,22 | 0,98 | 1,09 |
| k_f | 0,44 | 0,19 | 0,19 | 0,25 | 0,25 | 0,26 |
| r | 0,98 | 0,99 | 0,99 | 0,98 | 0,99 | 0,99 |

Największą wartość współczynnika k_f izotermi Freundlicha stwierdzono dla tobermorytu nieaktywowanego w roztworze WD (tabela 2) i była ona ponad 2 razy większa niż wartość obliczona dla procesu adsorpcji w wodach naturalnych wzbogaconych w PO_4^{3-} . Wynika z tego, że w wodach naturalnych powinowactwo sorpcyjne PO_4^{3-} do tobermorytu nieaktywowanego było mniejsze niż w wodzie destylowanej wzbogaconej w PO_4^{3-} . Podobne różnice stwierdzono dla innych układów, np. w przypadku badania adsorpcji PO_4^{3-} na getycie lub akaganeicie¹⁰. Różnice pomiędzy tymi parametrami mogły być związane z obecnością innych jonów w wodach naturalnych, które mogły być adsorbowane i tym samym osłabiały proces wiązania PO_4^{3-} . W przypadku tobermorytu aktywowanego żelazem zarówno dla roztworu w WD, jak i w WN1 oraz WN2 obliczono porównywalne wartości parametru k_f .

Porównanie parametrów k_f izoterm adsorpcji PO_4^{3-} na badanych adsorbentach w wodach naturalnych wskazuje, że tobermoryt aktywo-

wany żelazem miał większą wartość tego współczynnika. Dla roztworu w WN1 wynosiła ona 0,25, a dla WN2 0,26. Dla adsorbentu nieaktywowanego w obu roztworach współczynnik k_f wynosił 0,19. Obliczone wartości współczynnika k_f wskazują, że aktywacja żelazem zwiększyła pojemność sorpcyjną tobermorytu względem PO_4^{3-} .

Większa wartość adsorpcji na tobermorycie nieaktywowanym w porównaniu z aktywowanym była związana z oddziaływaniami pomiędzy cząsteczkami adsorbentu, których miarą jest wartość współczynnika n . Największe wartości tego współczynnika obliczono dla procesu adsorpcji PO_4^{3-} na tobermorycie nieaktywowanym w wodach naturalnych.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że dla wszystkich badanych układów stan równowagi ustalił się po 5 dobach trwania doświadczenia. Szybkość adsorpcji na tobermorycie aktywowanym była większa tylko w ciągu pierwszych 10 h trwania procesu. Obliczone parametry izotermy adsorpcji wskazują, że jony fosforanowe wykazują porównywalne powinowactwo sorpcyjne do zeolitu nieaktywowanego i aktywowanego żelazem. Aktywacja zeolitu żelazem zwiększyła jego pojemność sorpcyjną (określoną na podstawie wartości k_f) o 25%, ale jednocześnie zmniejszyła siłę adsorpcji, na co wskazują mniejsze wartości parametru n .

Otrzymano: 30-06-2017

LITERATURA

- [1] A. Sapek, *Inż. Ekolog.* 2009, **21**, 62.
- [2] D. Cordell, J.O. Drangert, S. White, *Global Environ. Change* 2009, **19**, 292.
- [3] E. Bezak-Mazur, R. Stoińska, *Arch. Gosp. Odpad. Ochr. Środ.* 2013, **15**, nr 3, 33.
- [4] Z. Wzorek, Z. Kowalski, M. Jodko, K. Gorazda, A. Ślaska, *Przem. Chem.* 2003, **82**, nr 8-9, 1066.
- [5] Z. Wzorek, K. Goradz, *Przem. Chem.* 2006, **85**, nr 8-9, 883.
- [6] M. Styp-Rekowski, J. Hermann, *Inż. Ap. Chem.* 2010, **49**, nr 5, 109.
- [7] M.M. Gibbs, C.W. Hickey, D. Ozkundaki, *Hydrobiologia* 2011, **658**, 253.
- [8] Y. Qinyan, Z. Yaqin, L. Qian, L. Wenhong, *J. Hazard. Mater.* 2010, **176**, nr 1-3, 741.
- [9] R. Chitrakar, T. Satoko, A. Sonoda, K. Sakane, K. Ooi, T. Hirotsu, *J. Colloid Interface Sci.* 2005, **298**, 602.
- [10] G. Zhang, H. Liu, R. Liu, J. Qu, *J. Colloid Interface Sci.* 2009, **335**, 168.
- [11] S. Tanada, M. Kabayama, N. Kawasaki, T. Sakiyama, T. Nakamura, M. Araki, *J. Colloid Interface Sci.* 2003, **257**, 135.
- [12] L. Zeng, X. Li, J. Li, *Water Res.* 2004, **38**, 1318.
- [13] A. Bus, A. Karczmarczyk, A. Baryła, *Inż. Ekolog.* 2014, **39**, 33.
- [14] A. Bus, A. Karczmarczyk, *Infrastruktura Ekol. Terenów Wiejskich* 2014, **2**, nr 1, 227.
- [15] K. Józwiakowski, *Inż. Rol.* 2006, **5**, 249.
- [16] S. Zhong-liang, L. Fu-mei, Y. Shu-hua, *New Carbon Mater.* 2011, **26**, nr 4, 299.
- [17] H. Klapper, *J. Limnol.* 2003, **62**, 73.
- [18] A. Asfar, S. Groves, PWS Report Number TR 022/09, 2009.
- [19] A. Jodłowski, E. Gutowska, *Inż. Ochr. Środowiska.* 2012, **15**, nr 3, 295.
- [20] M. Zamparas, A. Gianni, P. Stathi, *Appl. Clay Sci.* 2012, **62-63**, 101.
- [21] F. Haghseresht, S. Wang, *Appl. Clay Sci.* 2009, **46**, 369.
- [22] G. Ross, *Harmful Algae.* 2008, **7**, 545.
- [23] B. Liu, X. Liu, J. Yang, D.E. Garman, K. Zhang, H. Zhang, *Water Sci. Technol.* 2012, **65**, 1190.
- [24] J.S. Han, N. Hur, B. Choi, S.H. Min, 6th Inter-Regional Conf. on Environment-Water "Land and water use planning and management", Albacete (Hiszpania), 3-5 września 2003 r.
- [25] T. Eberhardt, S.H. Min, J.S. Han, *Bioresource Technol.* 2006, **97**, 2371.
- [26] T. Eberhardt, S.H. Min, *Bioresource Technol.* 2008, **99**, 626.
- [27] E.W. Shin, K.G. Karthikeyan, M.A. Tshabalala, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2005, **39**, 6273.
- [28] C. Namasivayam, D. Sangeetha, *J. Colloid Interface Sci.* 2004, **280**, 359.
- [29] K.A. Krishnan, A. Haridas, *J. Hazard. Mater.* 2008, **152**, nr 2, 527.
- [30] N. Mezener, A. Bensmaili, *Chem. Eng. J.* 2009, **147**, nr 2-3, 87.
- [31] H. Siwek, A. Bartkowiak, M. Włodarczyk, K. Sobiecka, *Water Air Soil Pollut.* 2016, **227**, 427.
- [32] M. Afridi, Master Thesis, KTH Land and Water Resources Engineering, 2008, 1-30.
- [33] EN 1189:1996, *Water quality. Determination of phosphorus. Ammonium molybdate spectrometric method.*
- [34] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, *J. Colloid Interface Sci.* 1974, **47**, 755.
- [35] O. Bastin, F. Janssens, J. Dufey, A. Peeters, *Ecol. Eng.* 1999, **12**, 339.
- [36] A. Bus, A. Karczmarczyk, A. Baryła, *Inż. Ekol.* 2014, **39**, 33.

Instytut Nowych Syntez Chemicznych w Puławach
Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu
Centrum Naukowo-Badawcze Chemii, Agrochemii i Ochrony Środowiska
AGROPHOS we Wrocławiu
Polskie Towarzystwo Chemiczne
zapraszają do wzięcia udziału w
XLII Międzynarodowym Seminarium Naukowo-Technicznym
CHEMISTRY FOR AGRICULTURE
które odbędzie się w dniach **26 – 29 listopada 2017 r.**
w Hotelu Sandra SPA w Karpaczu

Tematyka Seminarium:

- chemia – badania podstawowe
- technologia chemiczna – nawozy mineralne, fosforany paszowe i inne dodatki
- chemia rolna – przemiany składników nawozowych w glebie, ich przyswajalność przez rośliny
- problem fosforu i azotu w ochronie środowiska
- ekotoksykologia – wybrane problemy
- nowe technologie produktów chemicznych stosowanych w rolnictwie
- nowe metody stosowania produktów chemicznych w rolnictwie
- wpływ produktów chemicznych na produkcję roślinną i zwierzęcą
- metale ciężkie w rolnictwie
- obieg metali w środowisku przyrodniczo-rolniczym
- utylizacja odpadów metodą termiczną
- odory Polska
- biotechnologia dla rolnictwa

Termin nadsyłania zgłoszeń: **do 31 października 2017 r.**

Informacji udziela:

Teresa Frosztega
Politechnika Wrocławska, W3/Z-17
ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław
tel.: (71) 320-24-86, kom. 506-949-089
e-mail: teresa.frosztega@pwr.edu.pl

Organizatorzy serdecznie zapraszają do udziału w Seminarium!

Use of alginate matrices crosslinked with iron(III) ions for removal of heavy metal ions from sewage

Adsorpcja wybranych jonów metali wielowartościowych na matrycach alginianowych sieciowanych jonami żelaza(III)

DOI: 10.15199/62.2019.1.21

Heavy metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+}) were adsorbed from their soln. in distd. and seepage water from sewage treatment plant on alginate matrix crosslinked with Fe(III) ions. Kinetics of adsorption at 20°C for 48 h was studied. The adsorption followed the Freundlich isotherm model. The k_f and $1/n$ equation parameters were detd. The highest values of k_f parameter were found for Pb^{2+} ions in distd. water. Adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} ions in seepage water was higher than in distd. one. The sorption capacity of alginate/Fe³⁺ matrices to metal ions was arranged in series $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Jony metali ciężkich (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+}) adsorbowano na matrycy alginianowej sieciowanej jonami żelaza(III) z roztworu w wodzie destylowanej i w odcieku z prasy osadów ściekowych. Kinetykę adsorpcji tego procesu badano w temp. 20°C przez 48 h. Adsorpcja była zgodna z modelem izotermi Freundlicha. Określono parametry równania k_f i $1/n$. Najwyższe wartości parametru k_f stwierdzono dla jonów Pb^{2+} w wodzie destylowanej. Adsorpcja jonów Cu^{2+} , Zn^{2+} oraz Cd^{2+} w wodzie odciekowej była większa niż w wodzie destylowanej.

Pojemność sorpcyjna matrycy alginian/Fe³⁺ dla badanych jonów miała w kolejności $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Jedną z konsekwencji zwiększenia liczby ludności na Ziemi jest rozprzestrzenianie w środowisku takich zanieczyszczeń, jak jony metali wielowartościowych^{1, 2}), zwane w literaturze metalami śladowymi, ciężkimi, toksycznymi lub mikrozanieczyszczeniami³⁻⁵). Niektóre z nich są mikroelementami niezbędnymi w funkcjonowaniu żywych organizmów (Cu^{2+} , Zn^{2+}), podczas gdy inne nie pełnią żadnych funkcji biologicznych (Pb^{2+} , Cd^{2+})⁶). Do najważniejszych źródeł antropogenicznych tych pierwiastków w środowisku należy spalanie paliw, galwanizacja, przetwarzanie minerałów oraz produkcja rolnicza⁷.

Znaczna część metali obecna jest w ściekach komunalnych i przemysłowych. Przykładowa zawartość miedzi, cynku, ołowiu i kadmu w ściekach komunalnych wynosi odpowiednio⁸) 0,75, 1,13, 0,4 oraz 0,0 mg/dm³, a w ściekach przemysłowych 2,13, 17,3, 6,1 oraz 0,1 mg/dm³. W procesach biologicznego oczyszczania ścieków znaczna część metali kumulowana jest w osadach ściekowych, których uwodnienie przekracza 99%^{9, 10}). W ciągu technologicznym osady mogą być odwadniane na prasach filtracyjno-taśmowych¹¹), co prowadzi do wielokrotnego zmniejszenia ich objętości. Woda, która jest odprowadzana z urządzeń technologicznych przeróbki osadów, tzw. ciecz osadowa, jest silnie zanieczyszczona. Stopień tego zanieczyszczenia zależy od technologii prze-



Profesor nadzw. dr hab. inż. Hanna SIWEK w roku 1992 ukończyła studia na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska Wydziału Kształtowania Środowiska i Rolnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – ochrona wód.

* Autor do korespondencji:

Zakład Chemii i Mikrobiologii Środowiska, Wydział Kształtowania Środowiska i Rolnictwa, Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, tel.: (91) 449-63-20, e-mail: hanna.siwek@zut.edu.pl



Mgr inż. Krzysztof PAWELEC w roku 2013 ukończył Wydział Biotechnologii i Hodowli Zwierząt Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Jest doktorantem w Zakładzie Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – kształtowanie środowiska.

róbki osadów ściekowych (stabilizacji i ich odwadniania) oraz od doboru polielektrolitu^{9, 10}. Ciecz osadowa zawiera związki organiczne, związki biogenne, zawiesiny ogólne, rozpuszczone gazy (metan, amoniak), metale ciężkie i tłuszcze w ilościach znacznie większych niż w ściekach surowych i oczyszczonych^{10, 12}. Duże stężenia metali w fazie rozpuszczonej i zawieszinowej odcieków spowodowane są przez uwolnienie metali w trakcie procesu przeróbki osadów¹³. Oddzielona od osadu ciecz jest kierowana do układu oczyszczania ścieków przed osadniki wstępne. Recykulowane na początku procesu oczyszczania ścieków wody powodują wzrost wskaźników zanieczyszczeń, a w związku z tym muszą być one uwzględnione w bilansie ścieków¹⁴. Oczyszczanie cieczy osadowej może poprawić ten bilans oraz jakość ścieków oczyszczonych. Powinno ono także zapewniać usunięcie pierwiastków biogennych i zatrzymanie metali we frakcjach stabilnych¹⁵. Zastosowanie konwencjonalnych metod oczyszczania jest bardzo trudne z uwagi na niekorzystny i zmienny w czasie skład odcieków¹⁵.

Jednym z efektywnych sposobów eliminacji metali ciężkich z roztworów wodnych jest adsorpcja. Najbardziej popularnymi sorbentami są zeolity¹⁶⁻¹⁹, silikażele^{16, 20-22}, aktywowane węgle^{16, 23-25} oraz coraz częściej stosowany chitozan²⁶⁻²⁹. W celu zwiększenia ich pojemności jonowymiennej można poddać je modyfikacji polegającej na obróbce termicznej, działaniu kwasami, zasadami lub roztworami soli³⁰. W wielu badaniach wykazano, że naturalne sorbenty mają gorsze właściwości przyswajania metali ciężkich w porównaniu ze zmodyfikowanymi. Choi i współpr.³¹ stwierdzili, że po aktywowaniu zeolitu magnezem wydajność adsorpcji była dwukrotnie większa niż w przypadku zeolitu nieaktywowanego. Skuteczność adsorpcji jonów metali ciężkich sięgnęła 98% i została uszeregowana w kolejności: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+}$. Zmodyfikowany zeolit po przemyciu w roztworze o wysokim stężeniu NaCl nadawał się do powtórnego użycia.

Kolejną grupą adsorbentów stosowaną do oczyszczania ścieków są adsorbenty otrzymane z biomasy lub węgla brunatnego³². Aguayo-Villarreal i współpr.³³ przeprowadzili badania nad skutecznością działania węgla aktywowanego przygotowanego z biomasy *Carya illinoensis*, które wykazały, że w roztworach jednoskładnikowych adsorpcja Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} mieściła się w zakresie 0,64–41,3 mg/g. Powinowactwo do testowanych kationów było następujące: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+}$. Aktywacja chemiczna poprawiła skuteczność adsorpcji nawet do 1214%.

Innym sposobem eliminacji metali ciężkich ze środowiska wodnego jest usuwanie metali za pomocą materiału biologicznego. Przebadano dużą liczbę biosorbentów i podzielono je na kategorie: bakterie (*Bacillus subtilis*)³⁴⁻³⁶, grzyby (*Rhizopus arrhizus*)^{34, 37, 38}, drożdże (*Saccharomyces cerevisiae*)^{34, 39}, algi (*Sargasso*)³⁴, odpady przemysłowe (szlam gorzelnicy)^{34, 39}, odpady rolnicze (kolby kukurydzy, łuski soi)⁴⁰ i materiały polisacharydowe^{41, 42}. Wang⁴³ w badaniach wykorzystał resztki upraw rolnych, kierując się ceną adsorbentu oraz jego biodegradowalnością, dostępnością i zdolnością do wiązania jonów metali. Włókno celulozowe z trzciny cukrowej chemicznie przekształcone na ksantogonian celulozy zastosował do usuwania jonów Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} . W modelu Langmuira maksymalna adsorpcja osiągnęła odpowiednio 558,9, 446,2 i 363,3 mg/g. Ilość usuniętych metali była zgodna z kolejnością: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Początkowa wartość sorpcji była większa w przypadku Pb^{2+} w porównaniu z pozostałymi metalami²².

Efektywnymi biosorbentami jonów metali wielowartościowych są także pozyskiwane z alg alginiany oraz otrzymane na ich bazie kompozyty⁴⁴. Alginiany sieciowane jonami Ca^{2+} tworzą żel, który stosuje się w identycznych procesach jak wymiennicze jonowe, a po regeneracji

może on zostać użyty ponownie⁴⁵. Wang i współpr.⁴⁶ otrzymali bardzo stabilny chemicznie kompozyt przez kapsułkowanie attapulgitu w alginianie sieciowanym jonami Ca^{2+} . Maksymalna pojemność sorpcyjna jonów Cu^{2+} na tym adsorbencie wynosiła 119 mg/g, a jonów Cd^{2+} 160 mg/g. Po pięciu cyklach procesu pojemność sorpcyjna dla Cu^{2+} zmniejszyła się o 32%, a w przypadku Cd^{2+} wzrosła o 26%.

Badania adsorpcji w roztworach wieloskładnikowych są istotne dla projektowania oraz optymalizacji technologii oczyszczania wody w warunkach rzeczywistych. W szczególności adsorpcja jonów metali ciężkich w układach wieloskładnikowych została uznana za proces silnego antagonistycznego usuwania, w którym właściwości i stężenia związków wpływają na wydajność adsorbentu. Pomimo rozwiniętych metod i szerokiej dostępności produktów, wciąż poszukuje się nowych materiałów pochodzenia roślinnego do usuwania jonów metali z roztworów wieloskładnikowych jako ekonomicznych, skutecznych i łatwo dostępnych sorbentów²⁹.

Celem pracy było zbadanie kinetyki i wielkości adsorpcji wybranych metali wielowartościowych na biodegradowalnych matrycach alginianowych sieciowanych jonami Fe^{3+} w wodzie odciekowej pochodzącej z oczyszczalni ścieków. Aby ocenić konkurencyjność składników wody odciekowej na adsorpcję badanych metali, przeprowadzono analogiczne badania porównawcze w roztworach jonów metali przygotowanych w wodzie destylowanej.

Część doświadczalna

Materiały

Jako adsorbent stosowano matrycę alginianową sieciowaną jonami Fe^{3+} (alginian/ Fe^{3+}) o wielkości ziaren 3 mm, zgodnie z metodą opracowaną przez Siwek i współpr.⁴⁷. Roztwór alginianu sodu (Manugel DJX, Ayreshire, UK) o stężeniu 1,5% sieciowano metodą wkropleniową w roztworze $FeCl_3$ (Chempur, Piekary Śląskie, Polska) o stężeniu 0,155 mol/dm³. Otrzymany kompleks hydrożelowy mieszano przez 15 min, następnie dwukrotnie płukano wodą destylowaną, mieszając przez 10 min. Adsorbent przechowywany w pojemniku z wodą destylowaną, przed badaniami odsączano na sączku bezfosforanowym i suszono w temp. 20°C przez 2 h.

Źródłem jonów metali Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} były ich roztwory wzorcowe (1 mg/mL) (Merck, Warszawa, Polska). Roztwory jonów metali przygotowano w wodzie destylowanej (WD) oraz poprzez wzbogacenie nimi wody odciekowej (WO) (tabela 1) pochodzącej z prasy mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków PUWiS w Nowogardzie, o przepustowości 3400 m³/dobę.

Table 1. General quality characteristics of tested seepage water

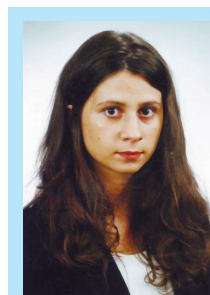
Tabela 1. Ogólna charakterystyka jakościowa badanej wody odciekowej

| Wskaźnik jakości | Wartość | Wskaźnik jakości | Wartość |
|---|---------|----------------------------------|---------|
| pH | 7 | fosforany, mg/dm ³ | 8,06 |
| Potencjał redoks, mV | -36,6 | azot amonowy, mg/dm ³ | 12,19 |
| Barwa, Pt mg/dm ³ | 19s* | azotany(III), mg/dm ³ | 0,03 |
| Mętność, NTU | 65,8 | azotany(V), mg/dm ³ | 7,43 |
| Konduktancja właściwa, $\mu S/cm$ | 943 | Cu^{2+} , mg/dm ³ | 0,0065 |
| Rozpuszczalny węgiel organiczny, g/m ³ | 7,9 | Pb^{2+} , mg/dm ³ | 0,0341 |
| Twardość, $CaCO_3$ mg/dm ³ | 220,4 | Zn^{2+} , mg/dm ³ | 0,0592 |
| Zasadowość, mval/dm ³ | 4,1 | Cd^{2+} , mg/dm ³ | 0,0025 |

*s – woda sączona przez filtr membranowy 0,45 μm , mętność powyżej 1 NTU

Metodyka badań

Kinetykę adsorpcji jonów metali na matrycy alginian/ Fe^{3+} badano w wodnych roztworach Zn^{2+} , Cu^{2+} i Cd^{2+} o stężeniu 5 mg/dm³ oraz w roztworze Pb^{2+} o stężeniu 10 mg/dm³. Do kolb stożkowych o pojemności 100 cm³ wprowadzano po 25 cm³ przygotowanych roztworów



Dr inż. Małgorzata WŁODARCZYK w roku 2000 ukończyła Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Chemii, Mikrobiologii i Biotechnologii Środowiska Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Specjalność – kształtowanie środowiska.

i po 0,01 g s.m. matrycy alginian/Fe³⁺. Dla każdej próbki przygotowano 6 serii pomiarowych w dwóch powtórzeniach. Zmiany zawartości jonów metali w fazie wodnej badano w kolejnych seriach po 2, 4, 8, 24, 48 i 96 h. Równolegle badano stężenie jonów metali w próbach kontrolnych bez adsorbentu. Izotermy adsorpcji wyznaczono zmodyfikowaną metodą adsorpcji statycznej wg Naira i współpr.⁴⁸⁾ Badania prowadzono w temp. 20°C w WD i w WO wzbogaconych w Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ o stężeniach 0,5, 1, 2, 3,5, 5, 7 i 10 mg/dm³ oraz wzbogaconych w Pb²⁺ o stężeniach 2, 5, 7, 10, 12, 15 i 17 mg/dm³, o stałej sile jonowej 30 mmol wobec KCl. Stężenia roztworów dobrano na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych. Zmiany zawartości wybranych jonów metali w roztworze badano po 48 h, po przesączeniu przez filtr membranowy 0,45 μm (Chemland, Stargard, Polska). Mieszanki były wytrząsane w wytrząsarce laboratoryjnej Elpin+ 358A przez 2 h na początku i na końcu procesu adsorpcji.

Oznaczenia wybranych wskaźników jakości badanych roztworów przeprowadzono metodami standardowymi⁴⁹⁾. Zawartość metali oznaczono metodą absorpcyjnej spektroskopii atomowej (ASA) po wcześniejszym zakwaszeniu próbek kwasem azotowym(V). Badania wykonano za pomocą spektrometru Solar S4 z atomizacją w płomieniu acetylenowo-powietrznym przy długościach fali: λ_{Zn} = 213,9 nm, λ_{Cd} = 228,8 nm, λ_{Cu} = 324,8 nm i λ_{Pb} = 217,0 nm. Związki biogenne w wodzie odciekowej oznaczono metodami spektrofotometrycznymi za pomocą spektrofotometru UV/Vis Thermo Scientific Evolution 201. Fosforany oznaczono metodą molibdenianową z kwasem askorbinowym jako reduktorem (λ = 890 nm), azot amonowy metodą bezpośredniej nesslerizacji (λ = 400 nm), azot azotanowy(V) metodą z salicylanem sodu (λ = 410 nm), azot azotanowy(III) metodą z kwasem sulfanilowym i 1-naftyloaminą (λ = 520 nm). Metodami spektrofotometrycznymi oznaczono także barwę odcieku wg skali dwuchromianowo-kobaltowej (λ = 436 nm), mętność (λ = 860 nm) i rozpuszczalny węgiel organiczny (λ = 254 nm). Pomiar pH i konduktancji właściwej wykonano metodami elektrometrycznymi odpowiednio za pomocą urządzenia wielofunkcyjnego firmy Elmetron CX-501 oraz za pomocą konduktometru WTW inoLab Cond 730. Twardość ogólną oznaczono kompleksometrycznie, a zasadowość alkacymetrycznie.

Kinetykę adsorpcji jonów badanych metali na matrycy alginian/Fe³⁺ opisano pseudodrugorzędowym modelem kinetycznym (1)⁵⁰⁾:

$$\frac{da_t}{dt} = k \cdot (a_{eq} - a_t)^2 \quad (1)$$

Rozwiązaniem tego równania w warunkach granicznych $t = 0$ do $t = t$ i od $a_t = 0$ do $a_t = a_{eq}$ jest równanie (2):

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 \cdot a_{eq}^2} + \frac{1}{a_{eq}} \cdot t \quad (2)$$

w którym a_t oznacza ilość zaadsorbowanej substancji w czasie t , a_{eq} adsorpcję równowagową, k_2 stałą szybkości reakcji, a t czas.

Adsorpcję badanych jonów metali na matrycy alginian/Fe³⁺ opisano równaniem izotermy Freundlicha (3):

$$a = k_f \cdot C^{1/n} \quad (3)$$

w którym a oznacza adsorpcję rzeczywistą, C stężenie adsorbentu w roztworze w stanie równowagi, a k_f i $1/n$ stałe.

Parametry równania (3) obliczono na podstawie średnich wyników badań. Istotność obliczonych parametrów funkcji regresji oceniono na poziomie $\alpha = 0,05$, wykorzystując test t -Studenta i wyznaczono dla nich przedział ufności.

Wyniki badań i dyskusja

Badania kinetyki wiązania jonów metali przez matrycę alginian/Fe³⁺ wykazały, że ilość zaadsorbowanych jonów metali zwiększała się z upływem czasu (rys. 1). Po 2 h trwania procesu z roztworu usunięto

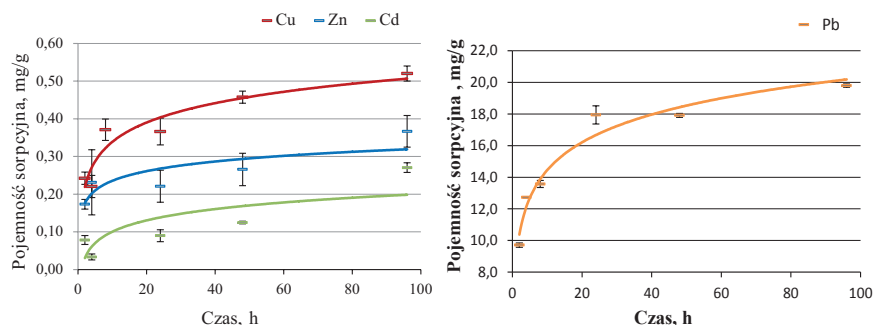


Fig. 1. Kinetics of ion adsorption of selected metals on an alginate/Fe³⁺ matrices for processes carried out in distilled water contained in Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ ions

Rys. 1. Kinetyka adsorpcji jonów wybranych metali na matrycy alginian/Fe³⁺ dla procesu prowadzonego w wodzie destylowanej zawierającej jony Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ i Cd²⁺

1,66% jonów Cu²⁺, 1,45% jonów Zn²⁺, 0,65% jonów Cd²⁺ i 41,10% jonów Pb²⁺. W badanych układach stan równowagi ustalił się po 48 h, po tym czasie z roztworów usunięto 3,13% jonów Cu²⁺, 2,22% jonów Zn²⁺, 1,33% jonów Cd²⁺ i 78,51% jonów Pb²⁺. Uzyskane liniowe zależności t/a_t w funkcji czasu dla wszystkich badanych układów wskazywały na możliwość zastosowania modelu kinetycznego pseudodrugorzędowego do opisu badanych procesów adsorpcji. Dla tych zależności obliczono wysokie współczynniki korelacji mieszczące się w zakresie 0,97–1,00 (tabela 2). Dla adsorpcji jonów Zn²⁺, Cu²⁺ i Cd²⁺ obliczone wartości a_{eq} i k_2 były na porównywalnym poziomie, mieściły się w zakresie odpowiednio 0,18–0,48 mg/g i 0,33–0,60 g/(mg·h). W przypadku adsorpcji jonów Pb²⁺ wartości a_{eq} były kilkadziesiąt razy większe niż dla pozostałych metali, a stała k_2 była kilkadziesiąt razy mniejsza.

Table 2. Uptake at equilibrium (a_{eq}) and rate constant (k_2) calculated using pseudo-second-order kinetic models for metals adsorption on alginate/Fe³⁺ matrices, (r – correlation coefficient)

Tabela 2. Adsorpcja równowagowa (a_{eq}) i stała szybkości (k_2) reakcji adsorpcji badanych metali na matrycy alginian/Fe³⁺, obliczone dla modelu kinetycznego pseudodrugorzędowego (r – współczynnik korelacji)

| Metal | a_{eq} , mg/g | k_2 , g/(mg·h) | r |
|-------|-----------------|------------------|------|
| Zn | 0,37 | 0,33 | 0,98 |
| Cu | 0,47 | 0,58 | 0,99 |
| Cd | 0,18 | 0,60 | 0,97 |
| Pb | 20,4 | 0,02 | 0,99 |

Zgodnie z klasyfikacją Gilesa²⁰⁾ kształt otrzymanych izoterm adsorpcji jonów Cd²⁺ i Pb²⁺ w WD oraz jonów Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ w WO wskazywał, że są to izotermy klasy L, charakterystyczne dla układów, w których nie ma konkurencyjnego oddziaływania adsorbentu z rozpuszczalnikiem (rys. 2). Kształt izotermy adsorpcji jonów Zn²⁺ w WD wskazuje na klasę C, co świadczy o proporcjonalnym podziale substancji rozpuszczonej między adsorbentem a roztworem. Inni autorzy, którzy badali adsorpcję jonów Zn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ i Pb²⁺ na matrycach alginianowych stwierdzili, że kształt izotermy adsorpcji dla wszystkich układów odpowiadał klasie L⁴⁵⁾. Adsorpcja jonów Cu²⁺ wprowadzona w WD była największa przy najmniejszym stężeniu, wraz ze wzrostem stężenia jonów Cu²⁺ następowała ich desorpcja.

Najłatwiej usuwane z WD były jony Pb²⁺, wartość parametru k_f dla tego procesu wynosiła 11,30 (tabela 3) i była prawie czterokrotnie większa niż wartość obliczona dla procesu adsorpcji w WO. Wskazuje to na konkurencyjny charakter składników WO w stosunku do jonów Pb²⁺ w badanym procesie adsorpcji. Powinowactwo sorpcyjne jonów metali do matrycy alginian/Fe³⁺ w WD układało się w kolejności Pb²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺ > Zn²⁺, podobnie jak w badaniach Wanga³¹⁾ i Pagnanelli³²⁾, ale obliczone wartości k_f były wielokrotnie mniejsze, np. w przypadku adsorpcji Cu²⁺ i Cd²⁺ na kompozycie alginian/attapulgit wynosiły one odpowiednio 50,2 i 33,4⁴⁵⁾.

Zjawiska konkurencyjności adsorbentów nie stwierdzono dla pozostałych jonów. Ich usuwanie znacznie lepiej przebiegało w WO w porównaniu z WD. Wartości k_f izoterm adsorpcji jonów Cu²⁺, Zn²⁺ oraz Cd²⁺ w WO były ponad dziesięciokrotnie większe niż wartości k_f obliczone dla tego procesu

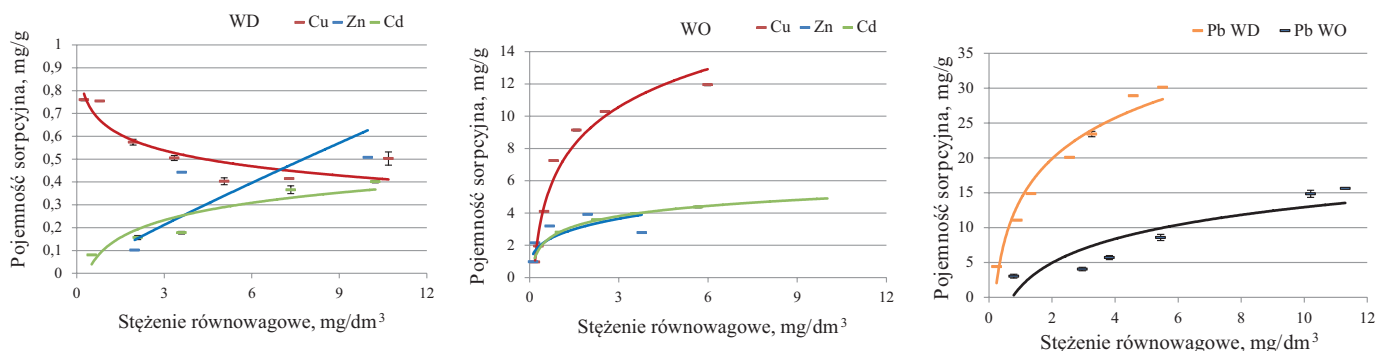


Fig. 2. Isotherm of adsorption of metal ions on alginate/Fe³⁺ matrices for processes carried out in distilled water (WD) and seepage water (WO) enriched in Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺

Rys. 2. Izoterma adsorpcji jonów metali na matrycy alginianowej dla procesów prowadzonych w wodzie destylowanej (WD) oraz wodzie odciekowej (WO), wzbogaconych w Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ i Pb²⁺

w WD. W WO największą wartość k_f obliczono dla jonów Cu²⁺, wynosiła ona 5,19, dla pozostałych jonów wartość tego parametru była porównywalna i mieściła się w zakresie 2,67–2,83 (tabela 3). Wskazuje to na większe powinowactwo tych trzech jonów do matrycy alginian/Fe³⁺ w wodzie odciekowej. Małe wartości stałej $1/n$ świadczyły o słabym wiązaniu jonów badanych metali z adsorbentem. Dla większości z nich wartość parametru $1/n$ obliczona dla adsorpcji prowadzonej w WO była większa w porównaniu z procesem prowadzonym w WD (tabela 3). Wyjątkiem były jony Zn²⁺, dla których $1/n$ dla WO wynosił 0,28, a dla WD 0,90.

Table 3. Freundlich isotherm parameters describing adsorption of Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ ions on an alginate/Fe³⁺ matrices in distilled water (WD) and in seepage water (WO)

Tabela 3. Parametry izotermy Freundlicha adsorpcji jonów Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ i Pb²⁺ na matrycy alginian/Fe³⁺ w wodzie destylowanej (WD) i w wodzie odciekowej (WO)

| Parametr | WD | | | | WO | | | |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Zn ²⁺ | Cu ²⁺ | Cd ²⁺ | Pb ²⁺ | Zn ²⁺ | Cu ²⁺ | Cd ²⁺ | Pb ²⁺ |
| $1/n$ | 0,90±0,06 | 0,17±0,02 | 0,55±0,03 | 0,62±0,02 | 0,28±0,05 | 0,71±0,03 | 0,25±0,02 | 0,66±0,07 |
| k_f | 0,08±0,02 | 0,63±0,02 | 0,11±0,01 | 11,3±0,2 | 2,67±0,35 | 5,19±0,23 | 2,83±0,21 | 2,81±0,23 |
| r | 0,68 | 0,78 | 0,96 | 0,99 | 0,61 | 0,85 | 0,95 | 0,90 |

Różnice w adsorpcji badanych jonów metali prowadzonej w WO i w WD były najprawdopodobniej związane z obecnością innych związków w wodzie odciekowej, takich jak związki organiczne, związki biogenne, tłuszcze oraz inne metale^{9, 10}, które mogły dodatkowo aktywować matrycę alginianową, co doprowadziło do zwiększenia procesu wiązania jonów metali. Wartość stałej k_f w izotermy Freundlicha związana jest z pojemnością sorpcyjną. Duża wartość parametru k_f dla materiału sorpcyjnego wskazywała na wysokie powinowactwo adsorbentu do adsorbentu i relatywnie dużą pojemność sorpcyjną.

Podsumowanie

Kinetykę adsorpcji wybranych jonów metali na matrycy alginian/Fe³⁺ w roztworach wodnych opisuje model pseudodrugorzędowy. Stan równowagi dla badanych układów ustalił się po 48 h trwania procesu. W wodzie odciekowej matryca alginian/Fe³⁺ wykazała największą pojemność sorpcyjną w stosunku do jonów Cu²⁺, była ona średnio dwa razy większa w porównaniu z pozostałymi badanymi jonami Cd²⁺, Pb²⁺ i Zn²⁺. Usuwanie większości z badanych jonów lepiej przebiegało w wodzie odciekowej, wyjątkiem były jony Pb²⁺, dla adsorpcji których stwierdzono konkurencyjne oddziaływanie składników tej wody, prowadzące do czterokrotnego zmniejszenia adsorpcji w porównaniu z procesem prowadzonym w środowisku wody destylowanej. Przeprowadzone badania wskazują na możliwość adsorpcji metali wielowartościowych na matrycy alginian/Fe³⁺ przy zastosowaniu

jej w procesie doczyszczania wody odciekowej, stanowiącej odpad w oczyszczalniach ścieków.

Otrzymano: 08-11-2018

LITERATURA

- [1] S. Piotrowski, *Przeegl. Geol.* 2007, **55**, nr 6, 213.
- [2] A. Policht-Latawiec, W. Kanownik, D. Łukasik, *Infrastruktura Ekol. Terenów Wiejskich* 2013, **4**, nr 1, 253.
- [3] M. Piontek, Z. Fedyczak, *Inż. Środ.* 2014, **155**, nr 35, 70.
- [4] B. Thalmana, U. Gunten, *Water Res.* 2018, **134**, 170.
- [5] I. Worms, *Environ. Pollut.* 2010, **158**, nr 2, 45.
- [6] L. Rugnini, G. Costa, *Plant Physiol. Biochem.* 2018, **125**, 45.
- [7] A.E. Burakov, E.V. Galunin, I.V. Burakova, A.E. Kucherova, S. Agarwal, A.G. Tkschev, V.K. Gupta, *Ecotox. Environ. Safety* 2018, **148**, 702.
- [8] M. Chiban, A. Soudani, *J. Environ. Manage.* 2012, **95**, 61.
- [9] S. Borkowski, *Forum Eksploatatora* 2015, **10**, 12.
- [10] A. Daniłowicz, *Arch. Gosp. Odp. Ochr. Środ.* 2016, **18**, nr 2, 45.
- [11] K. Szwedziak, *Infrastruktura Ekol. Terenów Wiejskich* 2005, **1**, 147.
- [12] K. Piaskowski, R. Wojciechowski, *Gaz Woda Tech. Sanit.* 2007, nr 1, 11
- [13] M. Gajewska, *Przem. Chem.* 2008, **87**, nr 5, 448.
- [14] E. Kłaczyński, *Wodociągi Kanalizacja* 2013, **12**, nr 118, 32.
- [15] M. Gajewska, *Inż. Ekol.* 2011, **25**, 86.
- [16] K.S. Hui, S.C. Kot, *J. Hazard. Mater.* 2005, **127**, nr 1, 89.
- [17] S. Wang, Y. Peng, *Chem. Eng. J.* 2010, **156**, nr 1, 11.
- [18] C. Wang, J. Li, *J. Environ. Sci.* 2009, **21**, 127.
- [19] C.A. Oliveira, D.I. Petkowicz, *Water Res.* 2004, **38**, nr 17, 3699.
- [20] N. Chiron, R. Guliet, *Water Res.* 2003, **37**, nr 13, 3079.
- [21] A.R. Sarkar, P.K. Datta, *Talanta* 1996, **43**, nr 11, 1857.
- [22] E. Repo, T.A. Kurniawan, *J. Hazard. Mater.* 2009, **171**, nr 1, 1071.
- [23] M. Kobyła, *Bioresour. Technol.* 2005, **96**, nr 13, 1518.
- [24] L. Monser, N. Adhoum, *Sep. Purif. Technol.* 2002, **26**, nr 2, 137.
- [25] E. Demibras, *Chem. Eng. J.* 2009, **148**, nr 2, 480.
- [26] F. Wu, R. Tseng, *J. Environ. Manage.* 2010, **91**, nr 4, 798.
- [27] A.J. Varma, S.V. Deshpande, *Carbohydr. Polym.* 2004, **55**, nr 1, 77.
- [28] C. Gerente, K.C. Lee, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2007, **37**, nr 1, 41.
- [29] E. Tomczak, D. Szczerkowska, *Inż. Ap. Chem.* 2010, **49**, nr 1, 115.
- [30] E. Sperczyńska, *Inż. Ochr. Środ.* 2016, **19**, nr 3, 391.
- [31] H.J. Choi, S.W. Yu, *J. Taiwan Inst. Chem. E.* 2016, **63**, 482.
- [32] C. Carolin, P. Kumar, *J. Environ. Chem. E.* 2017, **5**, nr 3, 2782.
- [33] I.A. Aguayo-Villarreal, A. Bonilla-Petriciolet, *J. Mol. Liq.* 2017, **230**, 686.
- [34] J. Wang, *Biotechnol. Adv.* 2009, **27**, nr 2, 195.
- [35] A. Esposito, *Hydrometallurgy* 2001, **60**, nr 2, 129.
- [36] A.S. Ayangbenro, O.O. Babalola, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2017, **14**, nr 1, 89.
- [37] A. Kapoor, *Bioresour. Technol.* 1995, **53**, nr 3, 195.
- [38] S.M. Siegel, *Water Air Soil Pollut.* 1990, **53**, nr 3, 335.
- [39] H.J. Indraswati, *J. Hazard. Mater.* 2009, **162**, nr 2, 616.
- [40] D. Sud, M.P. Kaur, *Bioresour. Technol.* 2008, **99**, nr 14, 6017.
- [41] G. Crini, *Prog. Polym. Sci.* 2005, **30**, nr 1, 38.
- [42] H. Salehizadeh, *Water Res.* 2003, **37**, nr 17, 4231.
- [43] F. Wang, *Bioresour. Technol.* 2017, **41**, 482.
- [44] S. Kwiatkowska-Marks, L. Kopyński, M. Wójcik, *Inż. Ap. Chem.* 2011, **50**, nr 6, 9.
- [45] Y. Wang, Y. Feng, *J. Colloid Interface Sci.* 2018, **514**, 190.
- [46] B. Wang, Y. Wan, Y. Zheng, X. L. Liu, Z. Yu, J. Huang, Y. Sik Ok, J. Chen, B. Gao, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. CREST* 2018, **48**, doi.org/10.1080/10643389.2018.1547621
- [47] H. Siwek, A. Bartkowiak, M. Włodarczyk, K. Sobecka, *Water Air Soil Pollut.* 2016, **227**, 427.
- [48] P.S. Nair, T.J. Logan, *J. Environ. Qual.* 1984, **13**, nr 4, 591
- [49] W. Hermanowicz, J. Dojlido, W. Dożańska, B. Koziorowski, J. Zerbe, *Fizykochemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, Warszawa 1999.
- [50] Y.S. Ho, *J. Hazard. Mater.* 2006, **136**, 681.
- [51] F. Wang, *J. Hazard. Mater.* 2016, **308**, 75.
- [52] F. Pagnanelli, A. Esposito, *Water Res.* 2003, **37**, nr 3, 627.

Article

Competitive Interaction of Phosphate with Selected Toxic Metals Ions in the Adsorption from Effluent of Sewage Sludge by Iron/Alginate Beads

Hanna Siwek *  and Krzysztof Pawelec

Department of Bioengineering, West Pomeranian University of Technology Szczecin, ul. J. Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, Poland; krzysztof.pawelec@zut.edu.pl

* Correspondence: hanna.siwek@zut.edu.pl

Academic Editors: Chiara Bisio and Monica Pica

Received: 3 June 2020; Accepted: 26 August 2020; Published: 31 August 2020



Abstract: Wastewater is characterized by a high content of phosphate and toxic metals. Many studies have confirmed the sorption affinity of alginate adsorbents for these ions. In this study, the adsorption of phosphate from effluent of sewage sludge on biodegradable alginate matrices cross-linked with Fe^{3+} ions (Fe_Alg) was investigated. Kinetics and adsorption isotherms were tested in laboratory conditions in deionized water (DW_P) and in the effluent (SW_P), and in the same solutions enriched in toxic metals ions— Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} (DW_PM and SW_PM). Batch experiments were performed by changing the concentration of phosphate at constant metal concentration. Kinetics experiments indicated that the pseudo-second-order model displayed the best correlation with adsorption kinetics data for both metals and phosphate. The Freundlich equation provided the best fit with the experimental results of phosphate adsorption from DW_P and DW_PM, while the adsorption from SD_P and SD_PM was better described by the Langmuir equation. For tested systems, the affinity of the Fe_Alg for metal ions was in the following decreasing order: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in DW_PM, and $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in SW_PM. The metals' enrichment of the DW_P solution increased the affinity of Fe_Alg beads relating to phosphate, while the addition of the metals of the SW_P solution decreased this affinity.

Keywords: phosphorus removal; toxic metals; adsorption; alginate beads; sewage sludge

1. Introduction

The growing world population causes intensification of food production, which generates an increasing use of fertilizers, including phosphate ones. The main industrial source of phosphorus (P) is phosphate, the resources of which, like oil and natural gas, are non-renewable. The results show that 70% of the global production of phosphate rock is currently produced from reserves which will be depleted within 100 years and combining this with increasing demand will result in a significant global production deficit, which by 2070 will be larger than the current production [1,2]. Phosphorus does not disappear like hydrocarbons after “consumption” but can be recycled. In accordance with the principles of sustainable development, attempts are made to search for alternative sources of phosphorus in the human food chain, e.g., in municipal waste. Municipal wastewaters may contain from 6 to 8 mg/L of total phosphorous [3,4]. The national P budgets in Central Europe show that municipal wastewater contains a P load that could theoretically replace 40% to 50% of the annually applied mineral P fertilizer in agriculture [5].

A particularly numerous group of methods for the recovery of phosphorus from wastewater and manure is the crystallization of struvite [6] or combustion [6–8]. An alternative method of phosphorus removal at various stages of wastewater and sewage sludge treatment can be adsorption of

mineral phosphorus forms from the liquid phase. To this end, adsorbents containing iron compounds, mainly oxides and carbonates, e.g., allophane [9], neutralized red sludge containing 40–45% Fe₂O₃ [10], fly ash granulated and sintered at 1000–1350 °C [11] or goethite [12,13] were tested. Due to the high impact of pH and redox potential on the phosphorus binding process with the participation of minerals and iron-containing waste, these adsorbents have little application significance [14,15]. The second group of sorbents are adsorbents activated with multivalent metals, e.g., lanthanum-modified bentonite [16] or iron-modified: refined aspen wood fiber [17,18], coir pith [19], eggshell [20] and *Staphylococcus xylosus* biomass [21]. All the adsorbents described above were tested only on a small scale, and their main shortage is difficult recovery after the phosphorus binding process. The third group of sorbents are hydrogel composites obtained on the basis of natural polysaccharides, e.g., alginates, the effective action of which has been repeatedly confirmed during purification of the aqueous environment from pigments, heavy metals and antibiotics. Alginate is a natural anionic polysaccharide extracted from algae, which is non-toxic and biodegradable. The major component of alginate is Na-salt of alginic acid with abundant free hydroxyl and carboxyl groups distributed along the backbone chain of the polymer. It can pass through an irreversible chemical process with polyvalent cations (except magnesium) to form a crosslinking bond, and finally forming the thermo-irreversible gel [22]. Alginate cross-linked with multivalent metals, e.g., calcium, forms structures with a large specific surface [23,24]. After chemical modification, it can be converted into adsorbents with anionic sorption capacity. By such modification using Fe(III) or Zr(IV) compounds, adsorbents for purifying water from oxygen anions containing Se(IV), Cr(VI) and As(V) [25,26] or P [27,28] compounds were obtained.

Wastewater is characterized by a high content of toxic metals, examples of metal contents in municipal wastewater are: 0.75 mgCu²⁺/L, 1.13 mgZn²⁺/L and 0.4 mgPb²⁺/L, whereas in industrial wastewater: 2.13 mgCu²⁺/L, 17.3 mgZn²⁺/L, 6.1 mgPb/L and 0.1 mgCd²⁺/L [29]. Many studies have confirmed the sorption affinity of alginate adsorbents for these metals [22] so the metals can compete in the phosphate adsorption process. The aim of this paper was to study the adsorption of phosphate in a multicomponent system on biodegradable alginate matrices cross-linked with Fe³⁺ ions (Fe_{Alg}). The tests were carried out in effluent water generated during the processing of sewage sludge from sewage treatment plants, and the tested effluent has been enriched with selected multivalent metals. To assess the competitiveness of effluent components for phosphate adsorption, analogous comparative studies were carried out in ion solutions prepared in deionized water.

2. Results

2.1. Phosphate Adsorption Kinetics

The kinetics of phosphate binding from solutions without and with addition of metal ions by Fe_{Alg} matrices showed that the amount of adsorbed phosphate increased over time (Figure 1). The main goal of the kinetic studies was to determine the time after which the tested systems reach the state of adsorption equilibrium, and thus how long the adsorption time will be in the study of adsorption isotherms.

In the examined systems, the equilibrium was established after 56 h, after which 70.1% and 59.2% phosphate were removed from the DW_P and DW_{PM} solutions and 76.5% and 63.3% from SW_P and SW_{PM}, respectively. It has to be noted that that from 53.54% (for SD_{PM} solution) to 92.83% (for SW_P solution) of the maximum sorption capacity is achieved within 8 h.

Kinetics experiments indicated that the pseudo-second-order model displayed the best correlation with phosphate adsorption kinetics data for all the tested systems. The adjusted determination coefficients for the linear t/a_t dependence as a function of time ranged from 0.996 to 0.999 (Table 1). The presence of metals in the DW_{PM} solution increased values of a_{eq} and V_o , while in the SW_{PM} solution, these values decreased. Values of adsorption phosphate at equilibrium state are consistent with the adsorption capacities obtained from the phosphate adsorption isotherms presented in this

study. The values of k_2 calculated for the models describing adsorption phosphate from SW_P and SW_PM solutions were higher compared to k_2 values calculated for DW_P and DW_PM solutions.

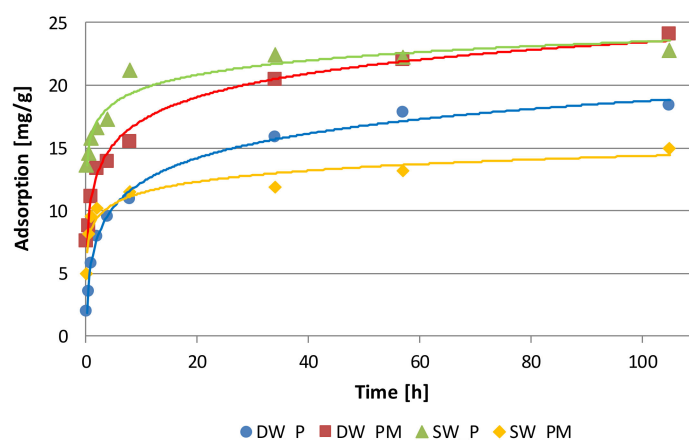


Figure 1. Adsorption kinetics of phosphate ions by alginate matrices cross-linked with Fe^{3+} ions. DW_P—deionized water enriched with phosphate, SW_P—effluent from a sludge enriched with phosphate, DW_PM—deionized water enriched with phosphate and metal ions, SW_PM—effluent from a sludge enriched with phosphate and metal ions.

Table 1. Estimated pseudo-second-order kinetic model parameters for phosphate adsorption by alginate matrices cross-linked with Fe^{3+} ions. DW_P—deionized water enriched with phosphate, SW_P—effluent from a sludge enriched with phosphate. DW_PM—deionized water enriched with phosphate and metal ions, SW_PM—effluent from a sludge enriched with phosphate and metal ions.

| Solution | Adsorption at Equilibrium State | Rate Constant of Adsorption | Initial Adsorption Rate | Adjusted Coefficient of Determination |
|----------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| | a_{eq} (mgPO ₄ /g) | k_2 (g/mg h) | V_o (mg/g h) | R_{adj}^2 |
| DW_P | 18.83 ± 0.32 | 0.011 ± 0.002 | 4.17 ± 0.85 | 0.998 |
| DW_PM | 22.27 ± 0.51 | 0.028 ± 0.011 | 13.79 ± 5.28 | 0.996 |
| SW_P | 22.83 ± 0.12 | 0.047 ± 0.015 | 24.39 ± 7.79 | 0.999 |
| SW_PM | 15.11 ± 0.12 | 0.067 ± 0.022 | 15.41 ± 5.12 | 0.999 |

As pH is an important factor affecting the removal of ions from aqueous solution, the pH changes of the solutions during adsorption were studied. In the conducted experiment, the pH of effluent water was higher in comparison with deionized water, i.e., 7.0 and 5.8, respectively. During the process, the pH changed to a small extent, while the most significant changes were found for the DW_PM solution, in which the pH decreased by 0.6 (Figure 2). A greater decrease of the pH in DW_PM and SW_PM solutions compared to DW_P and SW_P indicates a competition for binding sites' metal ions and remaining protons on the alginate matrix.

Changes in the content of investigated metals in alginate capsules during the phosphate adsorption process showed that the most lead was removed from DW_PM, whereas the most copper from SW_PM solutions (Figure 3). The lowest adsorption was found for Zn^{2+} for the two tested systems. The equilibrium in the examined systems was established after 56 h. After that time, 70.6% Pb^{2+} , 56% Cu^{2+} , 14.1% Zn^{2+} and 28.84% Cd^{2+} were removed from DW_PM, and 70.4% Pb^{2+} , 84.5% Cu^{2+} , 26.6% Zn^{2+} and 51.7% Cd^{2+} from SW_PM. The sorption affinity of the studied metals for the adsorbent changed in the following order: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in DW_PM, and $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ in SW_PM.

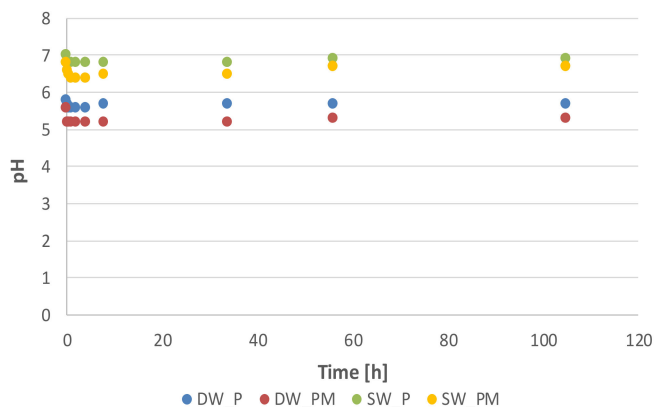


Figure 2. Changes in the pH of the tested systems during the adsorption process. DW_P—deionized water enriched with phosphate, SW_P—effluent from a sludge enriched with phosphate. DW_PM—deionized water enriched with phosphate and metal ions, SW_PM—effluent from a sludge enriched with phosphate and metal ions.

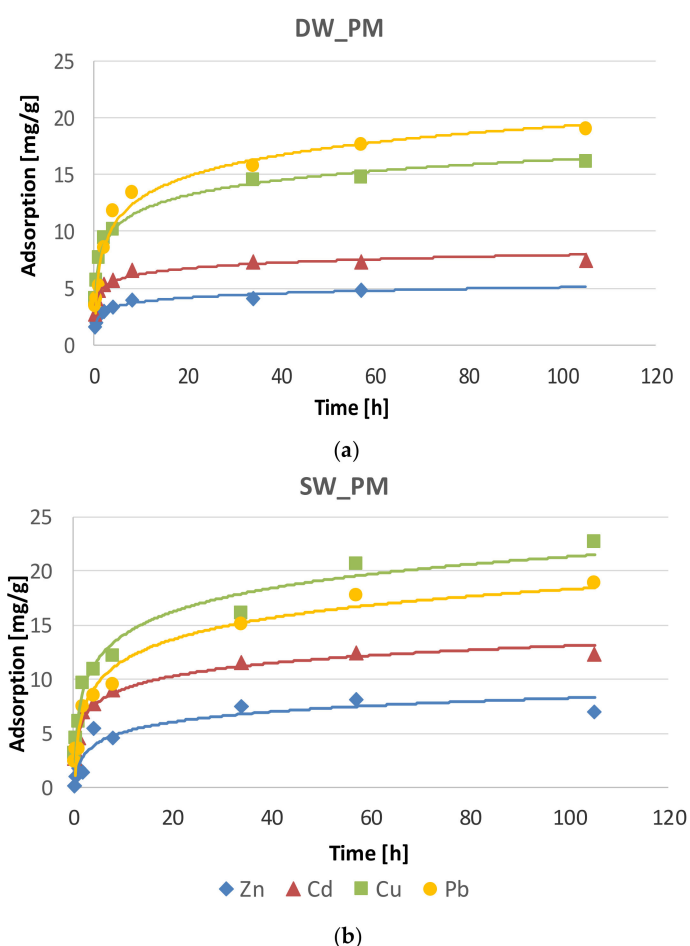


Figure 3. The kinetics of metal ion binding in the presence of phosphate by alginate matrices cross-linked with Fe^{3+} ions in: (a) deionized water enriched with phosphate and metal ions (DW_PM) and (b) effluent from a sludge enriched with phosphate and metal ions (SW_PM).

Kinetics of the metals binding by Fe_3Alg beads in the presence of phosphate indicated that the pseudo-second-order model displayed the best correlation with adsorption kinetics data for all metals. The adjusted determination coefficients for the linear t/a_t dependence as a function of time ranged from 0.982 to 0.999 (Table 2). Many studies published in the literature also report pseudo-second-order

kinetics for adsorption of: Cd^{2+} and Cu^{2+} by alginate-based attapulgit foams [30], Cu^{2+} ions by glutaraldehyde crosslinked humic acid-immobilized sodium alginate [31], Cd^{2+} , Cu^{2+} , and Pb^{2+} ions by alginate modified with the grafting of urea and biuret [32] and Pb^{2+} ions by biocharealginate beads [33]. The values of k_2 calculated for the models describing adsorption of all tested metals from the DW_PM solution were higher compared to k_2 values calculated for the SW_PM solution. It indicates that adsorption of metals was faster in the DW_PM solution. Among the examined metals, the binding process was the fastest in the case of Cd^{2+} , for which k_2 was 0.422 ± 0.075 g/mg h in DW_PM and 0.059 ± 0.022 g/mg h in SW_PM. This process was the slowest in the case of Pb^{2+} , for which k_2 was 0.018 ± 0.005 g/mg h in DW_PM and 0.010 ± 0.003 g/mg h in SW_PM.

Table 2. Estimated pseudo-second-order kinetic model parameters for metals adsorption by alginate matrices cross-linked with Fe^{3+} ions. DW_PM—deionized water enriched with phosphate and metal ions, SW_PM—effluent from a sludge enriched with phosphate and metal ions.

| System | Metal | Adsorption at Equilibrium State | Rate Constant of Adsorption | Initial Adsorption Rate | Adjusted Coefficient of Determination |
|--------|-------|---------------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| | | a_{eq} (mgPO ₄ /g) | k_2 (g/mg h) | V_o (mg/g h) | R_{adj}^2 |
| DW_PM | Pb | 19.12 ± 0.39 | 0.018 ± 0.005 | 6.49 ± 1.89 | 0.997 |
| | Zn | 4.13 ± 0.03 | 0.422 ± 0.075 | 7.18 ± 1.28 | 0.999 |
| | Cd | 7.50 ± 0.03 | 0.166 ± 0.035 | 9.35 ± 1.98 | 0.997 |
| | Cu | 15.08 ± 0.12 | 0.059 ± 0.011 | 13.48 ± 2.50 | 0.998 |
| SW_PM | Pb | 19.42 ± 0.56 | 0.011 ± 0.003 | 4.06 ± 1.02 | 0.993 |
| | Zn | 7.23 ± 0.16 | 0.059 ± 0.022 | 3.10 ± 1.15 | 0.999 |
| | Cd | 12.52 ± 0.19 | 0.042 ± 0.010 | 6.58 ± 1.59 | 0.997 |
| | Cu | 22.94 ± 1.03 | 0.010 ± 0.003 | 5.07 ± 1.63 | 0.982 |

During the adsorption process, the release of iron ions from Fe_Alg beads took place. The most iron was released by systems enriched with metals (Figure 4). After completion of the tests, the DW_PM system released on average about 35 times more iron compared to the DW_P system, while the SW_PM system released on average about 5 times more iron than the SW_P system. Iron ions were released into the solution mainly during the first four hours of adsorption, as was the ion binding on the adsorbent. A positive correlation with a high correlation coefficient ($R = 0.894$) was calculated between the amount of released phosphate ions and the amount of adsorbed metal ions in the DW_PM solution, no such correlation was found in the SW_PM solution (Figure 5).

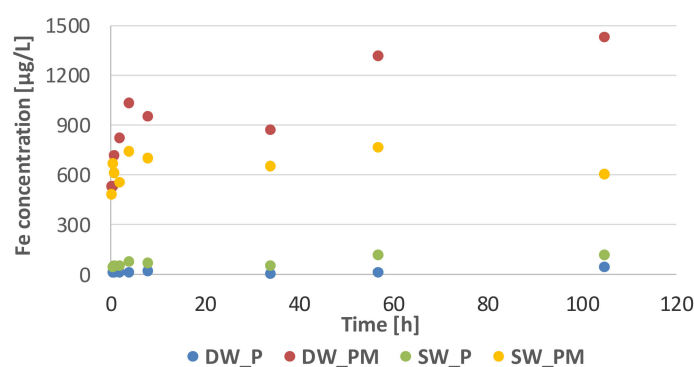


Figure 4. Changes in iron concentration in the tested solutions during the adsorption process. DW_P—deionized water enriched with phosphate, SW_P—effluent from a sludge enriched with phosphate, DW_PM—deionized water enriched with phosphate and metal ions, SW_PM—effluent from a sludge enriched with phosphate and metal ions.

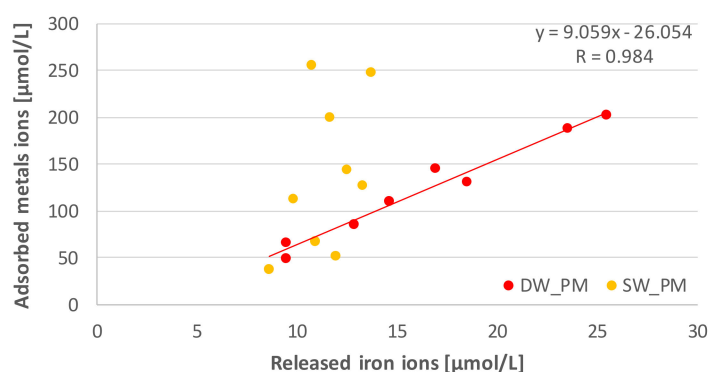


Figure 5. Relationship between the amount of iron released from alginate matrices cross-linked with Fe^{3+} ions and the total amount of metal ions adsorbed from a 1 L solution.

2.2. Phosphate Adsorption Isotherm

According to the Giles classification [34], the shape of the obtained phosphate adsorption isotherms onto Fe_Alg beads indicates that they are L-type isotherms of subgroup 1 (Figure 6). The isotherms are most commonly found in solute adsorption in aqueous solution and it was indicated that the adsorption occurs due to relatively weak forces, such as van der Waals forces and a low competition from solvent molecules [35]. The same form of isotherm was received by authors examining the process of phosphate adsorption on various adsorbents, e.g., goethite [12], wood fiber treated with carboxymethyl [18] and surfactant-modified natural zeolite [36].

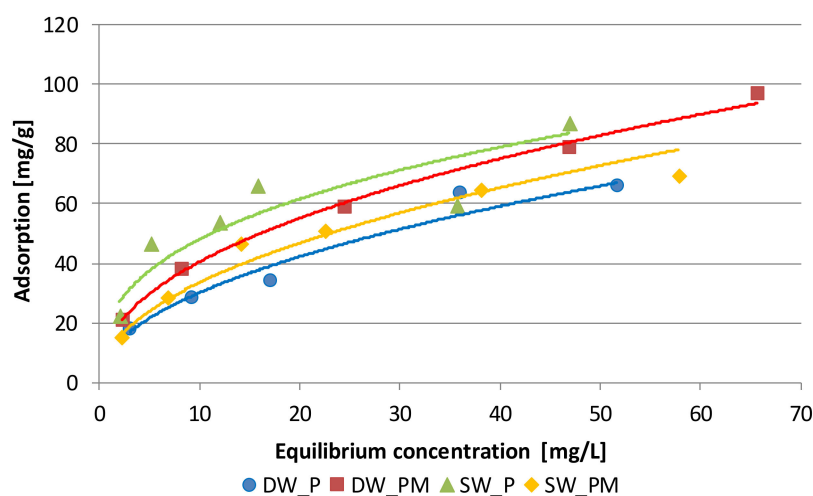


Figure 6. Freundlich isotherms of phosphate adsorption onto alginate matrices cross-linked with Fe^{3+} ions. DW_P—deionized water enriched with phosphate, SW_P—effluent from a sludge enriched with phosphate, DW_PM—deionized water enriched with phosphate and metal ions, SW_PM—effluent from a sludge enriched with phosphate and metal ions.

This isotherm type is usually described by the Freundlich or Langmuir models. The phosphate adsorption system from DW_P and DW_PM was better described by the Freundlich model, because the value of R_{adj}^2 was higher than the value of this parameter calculated for the Langmuir model (Table 3). This type of isotherm presumes that the multilayer of the adsorption process occurs on a heterogenous surface. The values k_F were higher in the isotherm describing adsorption in DW_PM, which indicates that in the equilibrium state, a higher sorption capacity of Fe_Alg beads relating to phosphate was in this system.

Table 3. Freundlich and Langmuir isotherm constants for phosphate adsorption onto alginate matrices cross-linked with Fe³⁺ ions. DW_P—deionized water enriched with phosphate, SW_P—effluent from a sludge enriched with phosphate, DW_PM—deionized water enriched with phosphate and metal ions, SW_PM—effluent from a sludge enriched with phosphate and metal ions.

| Solution | Freundlich Model * | | | Langmuir Model ** | | |
|----------|--------------------|-------------|-------------|---|---|-------------|
| | $1/n_F$ | k_F | R_{adj}^2 | q_m (mgPO ₄ g ⁻¹) | k_L (L mgPO ₄ ⁻¹) | R_{adj}^2 |
| DW_P | 0.49 ± 0.06 | 9.98 ± 0.89 | 0.968 | 89.3 ± 21.9 | 0.055 ± 0.008 | 0.913 |
| DW_PM | 0.44 ± 0.01 | 14.5 ± 0.34 | 0.998 | 112 ± 32.0 | 0.063 ± 0.007 | 0.947 |
| SW_P | 0.42 ± 0.08 | 19.8 ± 3.26 | 0.898 | 100 ± 11.8 | 0.135 ± 0.005 | 0.994 |
| SW_PM | 0.48 ± 0.05 | 11.0 ± 0.95 | 0.964 | 83.5 ± 8.01 | 0.083 ± 0.003 | 0.993 |

* Freundlich $q_e = k_F C_e^{1/n_F}$; ** Langmuir $q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$

The phosphate adsorption from SW_P and SW_PM systems was better described by the Langmuir model: values of R_{adj}^2 were very high: 0.994 and 0.993, respectively. This model indicates that adsorption is proportional to the fraction of surface of the open adsorbent. The value k_L was higher in the isotherm describing adsorption in the SW_P solution, which indicates that in the equilibrium state, a higher affinity of Fe_Alge beads relating to phosphate was in the SW_P system. In the presence of metals, this affinity decreased. Comparable values of q_m in SW_P and SW_PM systems indicate a comparable number of active sites.

A comparison between the calculated parameters of adsorption isotherms and parameters calculated by other authors, who studied adsorption of phosphate ions on adsorbents containing iron, indicates comparable or higher sorption capacity of Fe_Alge beads relating to phosphate in the multicomponent solutions. For values of the k_F calculated for iron oxide tailing [15], goethite and alginate/goethite beads [37], Fe-Mn binary oxide [13] ranged from 11.7 to 27.2, while the calculated values of q_m ranged from 8.2 to 108 mgPO₄ g⁻¹.

3. Discussion

Adsorption studies in multicomponent solutions, such as wastewater and their processing products, are important for the design, optimization and operation of purification technologies in the aquatic environment. In particular, heavy metal ion adsorption in multicomponent systems has been recognized as a strong antagonistic removal process, in which the properties and concentrations of compounds affect the adsorption efficiency [38–40]. The research conducted on the competitiveness of phosphate and multivalent metal adsorption by Fe_Alge showed that phosphate adsorption in the DW_PM solution was greater compared to the SW_PM solution. Intensification of phosphate adsorption in multicomponent solutions may be caused by multivalent metals forming additional active centers on the adsorbent. The mechanism of metal and phosphate adsorption on alginate gel matrices is different. Carboxylate function groups of alginate are negatively charged in neutral and alkaline media and hence, have greater affinity to cations. The sorption of polyvalent metal ions onto alginate takes place via a specific ion exchange mechanism involving the replacement of other cations by metal ions [41,42]. Studies on adsorption of multivalent metals to calcium-crosslinked alginate beads have shown that the metal uptake capacity at low pH is attributed to an ionic exchange protons [43,44] and showed high affinity for polyvalent metal ions, especially within a low-concentration region [45]. Alginate acid, in combination with multivalent metals, creates structures with large specific surface area and anionic sorption capacity, which enables phosphate binding on alginate adsorbents. Metals in the form of hydrogel capsules are characterized by higher sorption capacity per unit of metal, which is a consequence of the development of the adsorbent's specific surface and large dispersion of metal cations on it [46], which can lead to the formation of more active sites on the adsorbent. Alginate is rich in carboxyl, hydroxyl and other active functional groups which can react with heavy metals through

ion exchange or complex reaction [22,42]. The research carried out in this work showed that all the tested metals were adsorbed in solutions prepared in deionized water and in effluent water along with phosphate on Fe_Alg. During adsorption, partial exchange of the adsorbed metals with iron ions took place, which is indicated by a multiple increase in iron concentration in solutions containing DW_PM and SW_PM metals compared to DW_P and SW_P solutions. It suggests an ionic exchange process. This applies more to the DW_PM system, where a positive correlation was found between the amount of adsorbed metal ions and the amount of released iron ions. Studies on the relationship between the physical parameters of various metal ions, including toxic metal ions, and the binding affinity of these metal ions for alginate, have shown that Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} have higher affinity to alginates in comparison to Fe^{3+} [47,48]. In the DW_PM solution, the ionic exchange between metal ions and Fe^{3+} was four times greater than in the SW_PM solution, which is indicated by a much greater amount of released Fe^{3+} ions in the DW_PM solution. For the tested systems, the affinity of the Fe_Alg for metal ions was in the following decreasing order: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ in DW_PM, and $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ in SW_PM. Metals' adsorption in the DW_PM solution is consistent with other reports, in which the adsorption of these metals on calcium-crosslinked alginate adsorbents [49,50], on alginate modified by the grafting of urea maintained [51] and on activated carbon-containing alginate adsorbent [52] was studied. An affinity of Fe_Alg for number of metal ions found in the study are consistent with the ability of sodium alginate to bind to multivalent cations following the sequence of $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ [53].

The second mechanism of metal binding in alginate is the formation of coordination complexes [42,53]. According to the metals' classification of Nieboer and Richardson [54], lead belongs to type B metals and is characterized by a high value of the covalent index, i.e., strong ability to accept electrons from the ligand donor atom, and high value of the ion index, which is a measure of the possibility of ionic bond formation. Lead ions have the highest values of these two parameters among environmentally important metals. As a result, lead ions in a neutral environment and in the presence of various ligands with donor atoms form one of the most stable complexes. This explains why lead adsorption was high and comparable in the both of the tested systems: DW_PM and SW_PM. The other examined metals: copper, cadmium and zinc, belong to the intermediate-type metals and their ions are characterized by lower value of the covalent index (copper has the largest one) and the ion index compared to lead ions. Analysis via Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of the sodium alginate crosslinking with $CaCl_2$ after adsorption from tetra metallic mixture solution, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+} , showed that metal ions bind to carboxyl and hydroxyl groups. The adsorption experiments demonstrated that the beads exhibited a high removal efficiency for the selective adsorption of Cu^{2+} . It was due to better bond stability with Cu^{2+} compared to other metals [50]. Research conducted by Chen et al. [42] showed that the nature of lead uptake was the typical ion exchange between Ca^{2+} and Pb^{2+} at the carboxylate anionic site, whereas the copper uptake took place through the ion exchange between Ca^{2+} and Cu^{2+} as well as the formation of the coordination complex. These different binding mechanisms may cause a greater adsorption of copper than that of lead and a relatively low adsorption of phosphate in the SW_PM solution. The higher adsorption of metals, found in the SW_PM (pH 6.8) solution compared to DW_PM (pH 5.6), could have been influenced by the small pH difference between these solutions. Numerous experimental results indicate that pH is one of the most crucial factors influencing the efficiency of the metal ion uptake process. It is justifiable, as it is able to change both the surface properties of the bio-sorbent and the metal ion form in the bulk solution. The former factor is usually modeled by assuming the effect of competition between the metal ions and protons for the available binding sites or by applying the ion-exchange models, in which binding of the metal ion occurs in the reaction with protonated surface sites, accompanied by release of proton(s) [49]. Studies of ion exchange of various metals in alginate under different pH conditions showed that this exchange significantly decreased with decreasing pH [48]. The exception in the experiment was lead, the adsorption of which in the DW_PM and SW_PM solution was at a comparable level. Greater adsorption of the investigated metals of the intermediate type in the SW_PM solution may result from

the presence of various types of compounds that, after adsorption, can form complex compounds with these metals. Intermediate-type metals, compared to B-type metals, have stronger tendency to complex with ligands other than water, and form complexes with donor atoms, such as oxygen, nitrogen and sulfur [54].

The research carried out showed that in the solution prepared based on distilled water, the addition of metals increased the adsorption of phosphate, which is indicated by the higher value of adsorption at equilibrium state in the DW_PM solution compared to DW_P, and the higher value of k_F in the Freundlich isotherm calculated for the phosphate adsorption process in these systems. The increase in phosphate adsorption in a solution containing only phosphate and metals compared to a solution containing only phosphate indicates a slight synergistic effect of metals on phosphate adsorption. This process was best described by the Freundlich model, which is characteristic of multilayer adsorption. The slower adsorption rate of phosphate in the DW_PM solution compared to the SW_PM solution could be related to the formation of subsequent layers. In the SW_PM metal-enriched effluent water, the adsorption of phosphate on Fe_Alg was lower compared to the adsorption in the SW_P system. The addition of metals reduced phosphate adsorption, which is indicated by the lower value of adsorption at equilibrium state in the SW_PM solution compared to SW_P, and the k_L parameter in the Langmuir isotherm calculated for the phosphate adsorption process in this system. This process was best described by the Langmuir model, which is characteristic of monolayer coverage and no later interaction between adsorbed molecules. Calculated reaction rate constants in the pseudo-second-order equation show that the process was much faster than for solutions containing only phosphate and metals (DW_P and DW_PM). This could be due to the formation of a single layer of adsorbed components, largely formed by metals, as indicated by their greater adsorption in the SW_PM solution compared to DW_PM. Results indicated that phosphate and multivalent metal ions in effluent water might show competitive adsorption. Less phosphate adsorption in this system could also be caused by the presence of compounds in effluent water that, in the presence of metals, compete with phosphate for active sites on the adsorbent surface. Metal ions studied at work can form complexes with donor atoms, such as oxygen, nitrogen and sulfur. These complexes could hinder the adsorption of phosphates in the SW_PM solution. As a result of the adsorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} , new active sites could be created, which had a greater affinity for other SW compounds of anionic nature than phosphate. Such anion behavior was observed during the study of the effect of the coexisting ions on the adsorption of fluorides on the alginate gelled with zirconium in wastewater. The presence of HCO_3^- , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} had a large negative impact on fluoride removal. The decreased defluorination was attributed to the lower affinity of zirconium alginate for fluoride and a competition between the fluoride ions and the other anions [55].

The conducted research indicates that the possibility of using phosphate ion adsorption on alginate matrices to recover phosphorus from liquid waste in sewage treatment plants is limited. To limit the competitive effect of metals on the phosphate adsorption process, the method should be used in municipal wastewater treatment plants in small, non-industrial agglomerations. Treated effluent water must not contain toxic metals, such as lead and cadmium, which do not perform any biological functions. In the case of other metals, tests should be carried out to determine their limit concentrations, which do not pose a threat to the environment.

4. Materials and Methods

4.1. Materials

Alginate matrices, cross-linked with Fe^{3+} ions (Fe_Alg) with bead size 2.5–3.0 mm, were used as adsorbents. The hydrogel beads were produced with the injection method. Nine grams of sodium alginate powder (Keltone HV, ISP-Germany, Marl, Germany) was dispersed in 600 mL of deionized water to give a 1.5% *w/v* alginate solution. This solution was mixed with a mechanic stirrer until a transparent, viscous solution was obtained. In order to receive a solution containing fully hydrated

polymer chains, the mixing process was carried out with use of a magnetic agitator for 24 h. Hydrogel capsules of alginate/Fe(III) were received by dosing the sodium alginate in a quantity of 5 mL each time with the classic 10 mL syringe (Polfa S.A., Lublin, Poland), ended up with a needle diameter 0.8×40 mm (TERUMO, Belgium, Leuven, Belgium), to 100 mL FeCl₃ 0.155 M solution, at 2–3-min intervals. Time of the reaction after injection of the polysaccharide solution was 70 min. During forming the beads, the FeCl₃ solution was stirred continuously at 600 rpm. The beads were rinsed with distilled water, the liquid was drained, and the adsorbent was sealed in a deionized water (DW) container.

The following salts were used to prepare the adsorbed ion solutions:

CuSO₄, (CH₃COOH)₂Cd, Pb(NO₃)₂, ZnSO₄ and KH₂PO₄ (EUROCHEM BGD, Tarnów, Poland). The solutions were prepared in DW and by enriching water effluent from a sludge thickener press (SW) with them, some selected qualitative indicators of SW are shown in Table 4. The SW solution comes from a mechanical-biological sewage treatment plant (Nowogard in Poland) with a capacity of 3400 m³/d.

Table 4. General characteristics of the tested effluent from a sludge.

| Water Quality Indicators | Value | Water Quality Indicators | Value |
|--|-------|--------------------------|--------|
| pH | 7 | N_Ammonia, mg/L | 12.19 |
| RedOx Potential Eh, mV | −36.6 | N_Nitrite, mg/L | 0.03 |
| Color, mgPt/L | 19 s | N_Nitrate, mg/L | 7.43 |
| turbidity, (Nephelometric Turbidity Units) NTU | 65.8 | Cu ²⁺ , mg/L | 0.0065 |
| Hardness, CaCO ₃ mg/L | 220.4 | Pb ²⁺ , mg/L | 0.0341 |
| Alkalinity, mval/L | 4.1 | Zn ²⁺ , mg/L | 0.0592 |
| Phosphate, mg/L | 8.06 | Cd ²⁺ , mg/L | 0.0025 |

4.2. Analytical Methods

Determinations of tested water quality indicators were carried out using standard methods [56]. Contents of total metals (Cu, Cd, Pb, Zn and Fe) in the solutions were determined by means of Atomic Absorption Spectroscopy using a spectrometer ThermoElemental, Solaar S, Waltham, USA with atomization occurring in acetylene/air flame. Phosphate concentration was measured by the molybdenum blue colorimetric method [57] using a two-beam spectrophotometer Techcomp UV/VIS 8500 at 890 nm wavelength.

4.3. Adsorption Kinetic Measurements

The phosphate adsorption kinetics on Fe_Alg beads were studied in 10 mg PO₄ L^{−1} solutions prepared on the basis of DW and SW without addition of DW_P and SW_P, as well as with the addition of metal ions: Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ (DW_PM and SW_PM) at the concentration of each metal ion of 10 mg/dm³ and a constant ionic strength of 30 mmol against KCl, as proposed by Naira et al. [58]. A volume of 50 mL of prepared solutions and 0.01 g dry matter Fe_Alg matrices was added into the conical flasks with a capacity of 100 mL. Nine measuring series were prepared for each type of solution in duplicate. Changes in phosphate and metal contents (including iron) in the aqueous phase were tested in successive series after 0.25, 0.5, 1, 12, 4, 8, 34, 56 and 105 h. In parallel, the concentration of phosphate and metals in control samples without adsorbent was tested.

4.4. Phosphate Adsorption Experiments

Phosphate adsorption characteristics were studied in a static batch system proposed by Naira et al. [58]. The tests were carried out at 20 °C in DW and SW, which were enriched with phosphate(V) ions at a concentration of 10, 20, 30, 40, 60 and 80 mg L^{−1} (DW_P and SW_P), and metal ions: Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ at a concentration of 5 mg L^{−1} each (DW_PM and SW_PM), with a constant ionic strength of 30 mmol against KCl. A volume of 50 mL of prepared solutions and 0.01 g DS Fe_Alg matrices was added into the conical flasks with a capacity of 100 cm³. Changes in the content of phosphate ions and metals in the solution were tested at equilibrium after 56 h. The mixtures were

shaken on a laboratory shaker for two hours in the beginning and the end of the adsorption process. The experiment was carried out in triplicate.

4.5. Data Analysis

The linearized form of equations was used to determine the parameters of mathematical models describing the kinetics of the adsorption process studied. Kinetic data of phosphate sorption on Fe-Alg was described using the pseudo-second-order rate equation developed by Ho and McKay [59,60] (Equation (1)):

$$\frac{da_t}{dt} = k_2(a_{eq} - a_t)^2 \quad (1)$$

The solution to this equation under boundary conditions $t = 0$ to $t = t$ and from $a_t = 0$ to $a_t = a_{eq}$ is Equation (2):

$$\frac{1}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_{eq}^2} + \frac{t}{a_{eq}} \quad (2)$$

where k_2 is the second-order rate constant of adsorption, and a_{eq} is the amount of phosphate adsorbed at equilibrium [61].

The equilibrium data for the removal of phosphate in the present investigation were analyzed using the two-parameter model, Langmuir (Equation (3)) and Freundlich (Equation (4)) isotherms:

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3)$$

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (4)$$

where C_e is the equilibrium concentration of phosphate in the solution, q_e is the correspondent uptake capacity of the adsorbent, q_m is the maximum adsorption capacity, k_L is the affinity constant (Langmuir constant), k_F and n_F are Freundlich constants and $1/n_F$ is the heterogeneity factor.

The linear equations of Langmuir and Freundlich are represented as follows (Equations (5) and (6), respectively).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L(q_m)} + \frac{C_e}{q_m} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{(\log C_e)}{n_F} \quad (6)$$

Linear regression analysis has been used to determine the best-fit isotherm and the method of least squares has been used for finding parameters of the equations. For the fitting-degree of the isotherms and kinetic equation with the experimental data, the adjusted coefficient of determination, R_{adj}^2 , was used. The R_{adj}^2 is a good tool in selecting models, which takes into account the experimental degrees of freedom ($n-1$), where n is the number of data points [35]. All statistical analyses were performed with the software STATISTICA version 13.3.

Author Contributions: H.S. conceived and directed the study and partly wrote the paper; K.P. performed the experiments and partly wrote the paper. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: The authors would like to acknowledge the management of a sewage treatment plant in Nowogard, Poland for their cooperation.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Cooper, J.; Lombardi, R.; Boardman, D.; Carliell-Marquet, C. The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resour. Conserv. Recycl.* **2011**, *57*, 78–86. [[CrossRef](#)]
2. Cordell, D.; Drangert, J.-O.; White, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob. Environ. Chang.* **2009**, *19*, 292–305. [[CrossRef](#)]
3. Cornel, P.; Schaum, C. Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs. *Water Sci. Technol.* **2009**, *59*, 1069–1076. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Parsons, S.; Smith, J.A. Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters. *Elements* **2008**, *4*, 109–112. [[CrossRef](#)]
5. Egle, L.; Rechberger, H.; Krampe, J.; Zessner, M. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Sci. Total Environ.* **2016**, *571*, 522–542. [[CrossRef](#)]
6. Wzorek, Z.; Lenik, E.; Gorazda, K.; Wilkosz, A. Popioły ze spalania odpadów z przemysłu mięsnego i osadów ściekowych jako źródło fosforu. *Arch. Gospod. Odpadami Ochr. Środowiska* **2006**, *3*, 83–90.
7. Kasprzyk, M.; Gajewska, M.; Molendowska, S. Możliwość odzysku fosforu z odcieków, osadów ściekowych i popiołów po termicznym przekształcaniu osadów ściekowych. Possibilities of phosphorus recovery from effluents, sewage sludge and ashes from sewage sludge thermal processing. *Ecol. Eng.* **2017**, *18*, 65–78. (In Polish) [[CrossRef](#)]
8. Krüger, O.; Adam, C. Phosphorus in recycling fertilizers—Analytical challenges. *Environ. Res.* **2017**, *155*, 353–358. [[CrossRef](#)]
9. Gibbs, M.M.; Hickey, C.W.; Ozkundakci, D. Ocena trwałości i porównanie skuteczności czterech czynników inaktywujących P w zarządzaniu wewnętrznymi ładunkami fosforu w jeziorach: Inkubacje osadów. *Hydrobiologia* **2011**, *658*, 253–275. [[CrossRef](#)]
10. Yue, Q.; Zhao, Y.; Li, Q.; Li, W.; Gao, B.; Han, S.; Qi, Y.; Yu, H. Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *176*, 741–748. [[CrossRef](#)]
11. Bus, A.; Baryła, A.; Karczmarczyk, A. Wybór materiału reaktywnego do usuwania fosforu z wód i ścieków na przykładzie kruszywa popiołoporytowego Pollytag. *Inżynieria Ekologiczna* **2014**, *39*, 33–41. [[CrossRef](#)]
12. Chitrakar, R.; Tezuka, S.; Sonoda, A.; Sakane, K.; Ooi, K.; Hirotsu, T. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *298*, 602–608. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
13. Zhang, G.; Liu, H.; Liu, R.; Qu, J. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *335*, 168–174. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
14. Tanada, S.; Kabayama, M.; Kawasaki, N.; Sakiyama, T.; Nakamura, T.; Araki, M.; Tamura, T. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 135–140. [[CrossRef](#)]
15. Zeng, L.; Li, X.; Liu, J. Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using iron oxide tailings. *Water Res.* **2004**, *38*, 1318–1326. [[CrossRef](#)]
16. Haghseresh, F.; Wang, S.; Do, D. A novel lanthanum-modified bentonite, Phoslock, for phosphate removal from wastewaters. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *46*, 369–375. [[CrossRef](#)]
17. Eberhardt, T.L.; Min, S.-H.; Han, J.S. Phosphate removal by refined aspen wood fiber treated with carboxymethyl cellulose and ferrous chloride. *Bioresour. Technol.* **2006**, *97*, 2371–2376. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Eberhardt, L.T. Biosorbents prepared from wood particles treated with anionic polymer and iron salt: Effect of particle size on phosphate adsorption. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 626–630. [[CrossRef](#)]
19. Krishnan, K.A.; Haridas, A. Removal of phosphate from aqueous solutions and sewage using natural and surface modified coir pith. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *152*, 527–535. [[CrossRef](#)]
20. Mezenner, N.Y.; Bensmaili, A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chem. Eng. J.* **2009**, *147*, 87–96. [[CrossRef](#)]
21. Aryal, M.; Liakopoulou-Kyriakides, M. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies on phosphate biosorption from aqueous solutions by Fe(III)-treated *Staphylococcus xylosum* biomass: Common ion effect. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2011**, *387*, 43–49. [[CrossRef](#)]
22. Wang, B.; Wan, Y.; Zheng, Y.; Lee, X.; Liu, T.; Yu, Z.; Huang, J.; Ok, Y.S.; Chen, J.; Gao, B. Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *49*, 318–356. [[CrossRef](#)]

23. Bartkowiak, A.; Hunkeler, D. Alginate–Oligochitosan Microcapsules: A Mechanistic Study Relating Membrane and Capsule Properties to Reaction Conditions. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 2486–2492. [[CrossRef](#)]
24. Hill, C.B.; Khan, E. A Comparative Study of Immobilized Nitrifying and Co-Immobilized Nitrifying and Denitrifying Bacteria for Ammonia Removal from Sludge Digester Supernatant. *Water Air Soil Pollut.* **2008**, *195*, 23–33. [[CrossRef](#)]
25. Min, J.H.; Hering, J.G. Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Res.* **1998**, *32*, 1544–1552. [[CrossRef](#)]
26. Hering, J.G.; Min, H.J. Removal of selenite and chromate using Fe(III)doped alginate gels. *Water Environ. Res.* **1999**, *71*, 169–175.
27. Siwek, H.; Bartkowiak, A.; Włodarczyk, M.; Sobocka, K. Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Alginate/Iron (III) Chloride Capsules: A Laboratory Study. *Water Air Soil Pollut.* **2016**, *227*, 427. [[CrossRef](#)]
28. Yeon, K.H.; Park, H.; Lee, S.H.; Park, Y.M.; Lee, S.H.; Iwamoto, M. Zirconium mesostructure immobilized in calcium alginate for phosphate removal. *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, *25*, 1040–1046. [[CrossRef](#)]
29. Chiban, M.; Soudani, A.; Sinan, F.; Persin, M. Wastewater treatment by batch adsorption method onto micro-particles of dried *Withania frutescens* plant as a new adsorbent. *J. Environ. Manag.* **2012**, *95*, S61–S65. [[CrossRef](#)]
30. Wang, Y.; Feng, Y.; Zhang, X.-F.; Zhang, X.; Jiang, J.; Yao, J. Alginate-based attapulgite foams as efficient and recyclable adsorbents for the removal of heavy metals. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *514*, 190–198. [[CrossRef](#)]
31. Chen, J.H.; Liu, Q.L.; Hu, S.R.; Ni, J.C.; He, Y.S. Adsorption mechanism of Cu(II) ions from aqueous solution by glutaraldehyde crosslinked humic acid-immobilized sodium alginate porous membrane adsorbent. *Chem. Eng. J.* **2011**, *173*, 511–519. [[CrossRef](#)]
32. Benettayeb, A.; Guibal, E.; Morsli, A.; Kessas, R. Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II). *Chem. Eng. J.* **2017**, *316*, 704–714. [[CrossRef](#)]
33. Do, X.-H.; Lee, B.-K. Removal of Pb²⁺ using a biochar–alginate capsule in aqueous solution and capsule regeneration. *J. Environ. Manag.* **2013**, *131*, 375–382. [[CrossRef](#)]
34. Giles, C.H.; Smith, D.; Huitson, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47*, 755–765. [[CrossRef](#)]
35. Piccin, J.S.; Cadaval, T.R.S.; de Pinto, L.A.A.; Dotto, G.L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. In *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*; Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D., Reynel-Ávila, H., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, 2017; pp. 19–51. [[CrossRef](#)]
36. Dionisiou, N.S.; Matsi, T.; Misopolinos, N.D. Phosphorus Adsorption–Desorption on a Surfactant-Modified Natural Zeolite: A Laboratory Study. *Water Air Soil Pollut.* **2013**, *224*, 1362–1363. [[CrossRef](#)]
37. Siwek, H.; Bartkowiak, A.; Włodarczyk, M. Adsorption of Phosphates from Aqueous Solutions on Alginate/Goethite Hydrogel Composite. *Water* **2019**, *11*, 633. [[CrossRef](#)]
38. Tovar-Gómez, R.; Moreno-Virgen, M.D.R.; Moreno-Pérez, J.; Bonilla-Petriciolet, A.; Hernández-Montoya, V.; Duran-Valle, C. Analysis of synergistic and antagonistic adsorption of heavy metals and acid blue 25 on activated carbon from ternary systems. *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *93*, 755–772. [[CrossRef](#)]
39. Rojas-Mayorga, C.; Mendoza-Castillo, D.; Silvestre-Alberro, J.; Bonilla-Petriciolet, A. Tailoring the adsorption behavior of bone char for heavy metal removal from aqueous solution. *Adsorpt. Sci. Technol.* **2016**, *34*, 368–387. [[CrossRef](#)]
40. Sousa, F.W.; Oliveira, A.G.; Ribeiro, J.P.; Rosa, M.D.F.; Keukeleire, D.; Nascimento, R.F.D. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *J. Environ. Manag.* **2010**, *91*, 1634–1640. [[CrossRef](#)]
41. Papageorgiou, S.K.; Katsaros, F.; Kouvelos, E.P.; Nolan, J.W.; Le Deit, H.; Kanellopoulos, N.K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 1765–1772. [[CrossRef](#)]
42. Chen, J.P.; Hong, L.; Wu, A.S.; Wang, L. Elucidation of Interactions between Metal Ions and Ca Alginate-Based Ion-Exchange Resin by Spectroscopic Analysis and Modeling Simulation. *Langmuir* **2002**, *18*, 9413–9421. [[CrossRef](#)]
43. Ngomsik, A.-F.; Bée, A.; Siaugue, J.-M.; Cabuil, V.; Cote, G. Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant. *Water Res.* **2006**, *40*, 1848–1856. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Jung, W.; Jeon, B.-H.; Cho, D.-W.; Roh, H.-S.; Cho, Y.; Kim, S.-J.; Lee, D.S. Sorptive removal of heavy metals with nano-sized carbon immobilized alginate beads. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *26*, 364–369. [[CrossRef](#)]

45. Gotoh, T.; Matsushima, K.; Kikuchi, K.-I. Adsorption of Cu and Mn on covalently cross-linked alginate gel beads. *Chemosphere* **2004**, *55*, 57–64. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
46. Shin, E.W.; Karthikeyan, K.G.; Tshabalala, M.A. Orthophosphate Sorption onto Lanthanum-Treated Lignocellulosic Sorbents. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 6273–6279. [[CrossRef](#)]
47. Idota, Y.; Kogure, Y.; Kato, T.; Yano, K.; Arakawa, H.; Miyajima, C.; Kasahara, F.; Ogihara, T. Relationship between Physical Parameters of Various Metal Ions and Binding Affinity for Alginate. *Boil. Pharm. Bull.* **2016**, *39*, 1893–1896. [[CrossRef](#)]
48. Karagündüz, A.; Unal, D. New method for evaluation of heavy metal binding to alginate beads using pH and conductivity data. *Adsorption* **2006**, *12*, 175–184. [[CrossRef](#)]
49. Plazinski, W. Sorption of lead, copper, and cadmium by calcium alginate. Metal binding stoichiometry and the pH effect. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2012**, *19*, 3516–3524. [[CrossRef](#)]
50. Yang, N.; Wang, R.; Rao, P.; Yan, L.; Zhang, W.; Wang, J.; Chai, F. The Fabrication of Calcium Alginate Beads as a Green Sorbent for Selective Recovery of Cu(II) from Metal Mixtures. *Crystals* **2019**, *9*, 255. [[CrossRef](#)]
51. Park, H.G.; Kim, T.W.; Yoo, I.K. Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxicorganics. *Process Biochem.* **2007**, *42*, 1371–1377. [[CrossRef](#)]
52. Russo, R.; Malinconico, M.; Santagata, G. Effect of Cross-Linking with Calcium Ions on the Physical Properties of Alginate Films. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3193–3197. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Jiang, X.; An, Q.; Xiao, Z.-Y.; Zhai, S.-R.; Shi, Z. Versatile core/shell-like alginate@polyethylenimine composites for efficient removal of multiple heavy metal ions (Pb^{2+} , Cu^{2+} , CrO_4^{2-}): Batch and fixed-bed studies. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *118*, 110526. [[CrossRef](#)]
54. Nieboer, E.; Richardson, D.H. The replacement of the nondescript term ‘heavy metals’ by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys.* **1980**, *1*, 3–26. [[CrossRef](#)]
55. Zhou, Q.; Lin, X.; Qian, J.; Wang, J.; Luo, X. Porous zirconium alginate beads adsorbent for fluoride adsorption from aqueous solutions. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 2100–2112. [[CrossRef](#)]
56. Helrich, K. Official methods of analysis. *Assoc. Off. Anal. Chem.* **1990**, *1*, 1–1230.
57. European Standard EN1189. *Water Quality-Determination of Phosphorus-Ammonium Molybdate Spectrometric Method*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 1996.
58. Nair, P.S.; Logan, T.J.; Sharpley, A.N.; Sommers, L.E.; Tabatabai, M.A.; Yuan, T.L. Interlaboratory Comparison of a Standardized Phosphorus Adsorption Procedure. *J. Environ. Qual.* **1984**, *13*, 591–595. [[CrossRef](#)]
59. Ho, Y.; McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* **1999**, *34*, 451–465. [[CrossRef](#)]
60. Ho, Y. Review of second-order models for adsorption systems. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 681–689. [[CrossRef](#)]
61. Kumar, M.M.; Ramalingam, S.; Senthamarai, C.; Niranjanaa, M.; Vijayalakshmi, P.; Sivanesan, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination* **2010**, *261*, 52–60. [[CrossRef](#)]

Sample Availability: Samples of the compounds are not available from the authors.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Article

Fertilization with Municipal Wastewater Phosphorus Adsorbed to Alginate Beads: Results from a Pot Experiment with Italian Ryegrass

Krzysztof Pawelec^{1,*}, Hanna Siwek^{1,*} , Teodor Kitzcak² and Małgorzata Włodarczyk¹

¹ Department of Bioengineering, West Pomeranian University of Technology Szczecin, Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, Poland; krzysztof.pawelec@zut.edu.pl (K.P.); malgorzata.wlodarczyk@zut.edu.pl (M.W.)

² Department of Environment Management, West Pomeranian University of Technology Szczecin, Słowackiego 17, 71-434 Szczecin, Poland; teodor.kitzcak@zut.edu.pl

* Correspondence: hanna.siwek@zut.edu.pl

Abstract: The global increase in the demand for fertilizers and thus phosphorus (P) contributes to the depletion of P reserves and the need to recycle this element. This paper presents the results of a pilot-scale experiment on the possibility of using a fertilizer preparation containing alginate, Fe and P (AFP) obtained in the process of P adsorption from sludge water on a hydrogel alginate adsorbent cross-linked with iron (III) ions. The influence of AFP on the growth of a model plant of the Italian ryegrass (*Lolium perenne* cv. Turtetra) was examined in comparison with differentiated mineral fertilization (MF) under the conditions of a pot experiment. The two fertilizers produced similar crop yields of the tested plant and had similar plant and soil macro- and micro-elements, except for the content of Fe and Cu in ryegrass, which was significantly higher with AFP fertilization. Further research on the use of the proposed sorbent for large-scale P recycling in an uncontrolled field environment should include acceptable limits for multivalent metal concentrations in wastewater, the mechanical/thermal stability, and the effectiveness of AFP under field conditions and a cost competitiveness. AFP has the potential to compete with mineral fertilizers for P fertilization, and this technology is in line with the EU circular economy vision.

Keywords: phosphorus removal; wastewater; alginate adsorbents; fertilizer formulation; multivalent metals



Citation: Pawelec, K.; Siwek, H.; Kitzcak, T.; Włodarczyk, M. Fertilization with Municipal Wastewater Phosphorus Adsorbed to Alginate Beads: Results from a Pot Experiment with Italian Ryegrass. *Agronomy* **2021**, *11*, 2142. <https://doi.org/10.3390/agronomy11112142>

Academic Editor: Arno Rosemarin

Received: 9 August 2021

Accepted: 21 October 2021

Published: 26 October 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The intensification of food production generates increasing use of phosphate fertilizers, which on a global scale is at the level of 14 million t P/year [1]. Modern agriculture is dependent on phosphorus (P) derived from phosphate rock, which is a non-renewable resource. It is estimated that economically viable sources may be depleted in 50–100 years [2], while a review of the global resources of phosphate rock undertaken by the International Fertilizer Development Center showed that this is notably longer—between 300 and 400 years [3]. While the timing of the production peak may be uncertain, the fertilizer industry recognizes that the quality of existing phosphate rock is declining. Additionally, phosphate rock reserves are far from equally spread around the world, with three-quarters located in Morocco and Western Sahara [4]. Thus, the prospect of P shortages and depletion ultimately threatens global food security, and regions of insufficient soil nutrition levels are especially vulnerable [2,5]. Much of P is dispersed in the environment, approximately 55% of P in food is lost between “farm and fork” [6] and close to 25% of the billion tons of P mined since 1950 has ended up in water bodies [2,7]. The natural riverine load of P has doubled, this has led to eutrophication of lakes and coastal areas and will continue to have an impact for several thousand years [1,7]. Therefore, recovery and reuse of P within the human food chain are highly desirable [1–3,8].

A model of the global potential of P fertilizer recovery from wastewater showed that humans discharge a maximum of 3.7 Mt total phosphorus (TP) into wastewater, which could potentially satisfy 20% of the global fertilizer demand [5]. In Central Europe, municipal wastewater contains a P load that could theoretically replace 40 to 50% of the annually applied mineral P fertilizer in agriculture [9]. Products of wastewater treatment, e.g., sewage sludge, which additionally contain other macro and microelements as well as organic matter, are a significant source of P. One ton of dry sewage sludge contains on average 8 kg of P, 6 kg of N, 200 kg of organic matter and 10 kg of different soluble salts [10]. The main limitation in recycling P in the form of sewage sludge, is the lower availability of P for plants compared to mineral fertilizers [1,11], possibility of introducing toxic metals and pathogens into the soil environment [12] as well as the necessity to monitor the composition of soil and sewage sludge for contaminants [10]. In the process of sludge neutralization, even 60% of the P removed from wastewater can be re-released into the sludge liquid. An exemplary concentration can be up to 435 mgP/L in sludge liquid from gravity thickeners and up to 590 mgP/L from fermentation chambers [13]. Ignoring economic and legal realities, it can be presumed that the best source of P for plant nutrition is sludge water [14].

P recovered from liquid phase can be achieved via biological assimilation and physico-chemical mechanisms, including precipitation, membrane separation, reduction, extraction, ion exchange, and adsorption [15,16]. Chemical precipitation is the most common and cost-effective process used to remove P; it can remove 80–99% P in wastewater streams in the form of struvite [14,17]. This technology requires alkalinity and pH control and leads to increased sludge production [18,19]. Alternative, simple and cheap methods of P recovery are therefore sought. The adsorption process can reduce P to trace or non-detectable concentrations, with minimal waste production and high reusability [20]. Many materials have been suggested as P adsorbents, but competitive foreign ion adsorption, the high cost of regenerating solutions, and the sorbents themselves present challenges for full-scale implementation [15]. These limitations are more minor in the case of using the adsorbent containing alginate and Fe (AF) obtained by cross-linking alginate with iron(III) chloride [21]. Alginates are natural polysaccharides obtained from mainly brown algae, and they are fully biodegradable components of their cell walls [22]. After introduction into soil, alginates affect the physiological activity of the plant, they increase germination activity, extend shoots and stimulate the growth of roots and plants [23,24]. Additionally, they improve the physical properties of the soil by delaying the dissolution of fertilizers, increasing the efficiency of water use, and reducing erosion [25]. Na-salt of alginic acid with Fe(III) cation forms structures with a large specific surface [26,27] and anionic sorption capacity. By such modification using Fe(III) or Zr(IV) compounds, adsorbents were obtained for purifying water from oxyanions containing Se(IV), Cr(VI), and As(V) [27,28] or P(V) [21,29]. After P adsorption, the alginate hydrogel beads, cross-linked with Fe(III) ions can be used as a slow-release fertilizer preparation containing alginate, Fe and P (AFP) without any additional processing. This solution is in line with the most sought-after methods of recovery of P from wastewater in a form suitable for use as a fertilizer [2,3].

In this work, preliminary application studies on the possibility of using AFP as fertilizer were conducted. The fertilizer preparation was obtained in P adsorption from seepage water (SW) collected during the dewatering of sewage sludge in a mechanical and biological sewage treatment plant. It was hypothesized in this study that alginate formulation AFP would perform equally or better than mineral fertilizer (MF) in pot trials with Italian ryegrass (*Lolium perenne* cv. Turtetragrowth). Since the adsorption of P on alginate adsorbents is competitive with the adsorption of polyvalent metals [30–32], the study also investigated the effect of the tested fertilizers on the content of selected polyvalent metals in the plant and soil.

2. Materials and Methods

2.1. Preparation of AFP

Alginate matrices, cross-linked with Fe(III) ions (AF), with bead size 2.5–3.0 mm used as an adsorbent, were prepared according to the method described by Siwek et al. [21]. Interaction between alginate and Fe(III) ion is explained by a side binding model where Fe(III) ions are bound to binding sites in the alginate and form spatially separated iron (III) centers on the alginate backbone [26]. The course of adsorption of phosphates and the changes in pH, indicate that the process of removing P by AF beads generally consists of adsorption on a large specific area [21].

AF beads were saturated with phosphate ions in seepage water (SW) from a sewage sludge press in the mechanical and biological sewage treatment plant in Nowogard (Poland, West Pomeranian Voivodeship). For this purpose, 2.0 L of AF was placed in 50 L of SW with 81 mgP/L content. The adsorption process was carried out for five days at room temperature. After the adsorption was completed, the obtained AFP preparation was rinsed with water and stored in distilled water under cool conditions (4 °C). The characteristics of the AFP, which contained about 98% water are summarized in Table 1.

Table 1. The content (g/kg) of selected components of the AFP fertilizing preparation.

| Alginate | Fe | P | Cu | Pb | Zn | Cd |
|----------|------|------|-------|-------|-------|--------|
| 17.96 | 4.04 | 2.37 | 0.214 | 1.122 | 1.947 | 0.0822 |

2.2. Plant Cultivation

The pot experiment was established at the beginning of June 2019 in the experimental station (vegetation hall) of the West Pomeranian University of Technology in Szczecin. Plants were grown in the open air, with sunlight through a foil roof, which protected the plants against uncontrolled access to rainwater. The two-factor pot experiment was set up in triplicate in a complete randomization design. The first-order factor was the dose of P, three levels of fertilization: 0.136, 0.271, 0.407 g P per pot, and per hectare: 30, 60, and 90 kg P. The second-order factor was two types of P fertilizer: the AFP hydrogel preparation and the MF superphosphate. Nitrogen (N) and potassium (K) fertilization was applied in an undifferentiated dose to all research objects in the amount of 140 kgN/ha and 120 kgK/ha. Before filling the pots, the soil was sieved through a mesh size of 2 cm to aerate and loosen it [33]. The soil material used has the composition of fine-grained clay sand. PVC pots were filled with soil material weighing 13.15 kg. Then, appropriate amounts of AFP and MF were introduced into the pots. The test plant was Italian ryegrass cv. Turtetra. The seeds of the test material were sown manually, 40 seeds per pot. The water moisture of the substrate was maintained throughout the growing season to 200 mbar/h Pa using the Stelzner 8060 tensiometer placed at a depth of 20 cm.

2.3. Soil and Plant Material Sampling

The first mowing was carried out eight weeks after the full emergence of the plants in the initial heading stage (cut I). Cut II was six weeks after cut I, and cut III was six weeks after cut II. The experiment was completed at the end of October 2019 and lasted 5 months.

The fresh weight yield was weighed after each cut. To determine the dry matter yield and the content of essential chemical components, the samples were dried at 70 °C [34]. Biometric measurements (height of shoots, length and width of leaf blades) were taken during the harvest of plants. The width and length of the leaf blades were determined on the second (from the bottom) fully developed leaves [35]. After the last cut, soil samples were taken using an Egner cane, in which the content of basic minerals was determined [36].

2.4. Analytical Procedure

The plant material from each cut was ground to a fraction below 0.2 mm and the moisture content was determined using the drying method from [37]. Total carbon (TC)

and total nitrogen (TN) content were determined using a Thermo Fisher Scientific Flash SMART elemental analyzer. For further analyses, plant samples were mineralized in a mixture of HNO₃ and HClO₄ (3:1). The total phosphorus (TP) content was determined by spectrophotometry at a wavelength of 436 nm on a UV/Vis Thermo Scientific Evolution 201 spectrophotometer [38]. The metal content was determined on the Solar S4 atomic absorption spectrophotometer with air-acetylene flame atomization at the following wavelengths: $\lambda_{Zn} = 213.9$ nm, $\lambda_{Cd} = 228.8$ nm, $\lambda_{Cu} = 324.8$ nm and $\lambda_{Pb} = 217.0$ nm.

Chemical analyses of the soil were performed one week before planting and one week after the end of the experiment. Soil pH was determined potentiometrically in water (pH_{water}) suspension and KCl solution (pH_{KCl}) using an Elmetron CX-505 pH meter [39]. Salinity-specific conductivity (SC) was determined conductometrically using WTW Cond 730 [39]. The elemental composition of the soil was determined using the same methods as with the plant material, after prior mineralization in a mixture of HNO₃ and HClO₄ (1:1) [40]; graining (once), for the skeleton fraction and sands by the sieve method, for the finer fractions using the Bouyoucos areometric method modified by Casagrande and Prószyński [41]. The available P in the soil (AP) was extracted with Mehlich-1 solution containing 0.05 M HCl + 0.0125 M H₂SO₄ and determined by spectrophotometry using a UV/Vis Thermo Scientific Evolution 201 spectrophotometer [42].

Leaf and stem length measurements were made using a ruler with an accuracy of 0.1 cm. The width of the first leaf was measured at half leaf length. For this purpose, an electronic caliper CD-15APX (Mitutoyo) was used, enabling measurement with an accuracy of 0.01 mm. Fresh and dry mass (DM) of the above-ground part was determined using a laboratory balance AD1000 (Axis) with an accuracy of 0.01 g [35].

2.5. Statistical Analysis

Two-way analysis of variance (ANOVA) was carried out to determine statistically significant differences between treatments (at $p < 0.05$). Homogeneous groups for the examined treatments were determined by Tukey's (HSD) multiple-comparison test. Statistical analyses were carried out using the Statistica PL 13.1 software.

3. Results

3.1. Grass Yields

Types of P fertilizers (the AFP hydrogel preparation and the superphosphate MF) and applied doses (30, 60, and 90 kgP/ha) influenced the differentiation of germinated seeds of Italian ryegrass (Figure 1). The highest sprouting was found for both fertilizers at the lowest P dose of 30 kg/ha and the lowest sprouting for the highest dose of 90 kg/ha (Figure 1). A more significant share of sprouted seeds was found on the objects fertilized with MF for which it was on average 54%, while in the case of AFP fertilization, it was 40%. These differences were not significant as the obtained results were within the range of calculated standard deviations. The exception was sprouting at a dose of 60 kgP/ha, where AFP was much lower than MF. Standard deviations for individual MF doses ranged from 2 to 4%, while for AFP the deviations were greater at 6 to 14%.

The assessment of the effect of the type of fertilization on the morphological features of the plants harvested in cut I showed no significant differences comparing most cases except for the length of the stem, which was significantly longer for AFP at 60 mg mgP/ha (Table 2). In subsequent cuts, higher values of the studied features were found for AFP fertilization too, longer leaves were observed in cuts II and III at 30 mgP/ha and wider leaves were found for all doses of AFP in cut II and for doses 30 and 90 mgP/ha in cut III. For both fertilizers, all tested morphological parameters decreased with the age of the plants. Mean leaf lengths in cuts I, II and III were 34, 31 and 19 cm, respectively, for MF and 35, 34 and 19 cm for AFP. For both types of fertilization, in cuts I, II and III, mean leaf widths were 7, 6 and 4 mm, and mean stem lengths were 7, 4 and 3 cm, respectively.

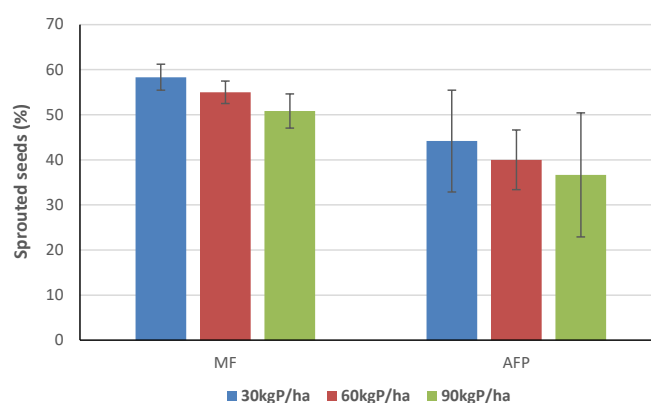


Figure 1. The number of Italian ryegrass seeds that sprouted depending on the type and amount of fertilization. MF—mineral fertilizer; AFP—hydrogel capsules with adsorbed P.

Table 2. Size of leaf length and width and stem length in three successive cuts of Italian ryegrass depending on the type and amount of fertilization.

| Cut | Dose kgP /ha | Leaf Length (cm) | | Leaf Width (mm) | | Stem Length (cm) | |
|-----|--------------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | MF | AFP | MF | AFP | MF | AFP |
| I | 30 | 32.54 ^{a,X} | 33.17 ^{a,X} | 7.56 ^{a,X} | 7.59 ^{a,X} | 6.31 ^{a,X} | 6.30 ^{a,X} |
| | 60 | 35.67 ^{b,X} | 37.26 ^{b,X} | 7.57 ^{a,X} | 7.67 ^{b,X} | 6.49 ^{a,X} | 7.18 ^{b,Y} |
| | 90 | 33.08 ^{a,X} | 34.82 ^{a,X} | 7.51 ^{a,X} | 7.14 ^{c,X} | 6.89 ^{b,X} | 7.31 ^{a,X} |
| II | 30 | 26.35 ^{d,X} | 33.65 ^{d,Y} | 5.79 ^{d,X} | 6.37 ^{d,Y} | 3.94 ^{d,X} | 4.10 ^{d,X} |
| | 60 | 34.57 ^{e,X} | 36.20 ^{e,X} | 6.57 ^{e,X} | 6.61 ^{d,X} | 4.72 ^{e,X} | 4.18 ^{d,Y} |
| | 90 | 32.49 ^{f,X} | 32.31 ^{d,X} | 6.14 ^{f,X} | 6.41 ^{d,Y} | 4.61 ^{e,X} | 4.81 ^{e,X} |
| III | 30 | 17.11 ^{g,X} | 19.60 ^{g,Y} | 3.74 ^{g,X} | 4.53 ^{g,Y} | 2.47 ^{g,X} | 2.46 ^{g,X} |
| | 60 | 20.47 ^{h,X} | 17.84 ^{h,Y} | 4.69 ^{h,X} | 4.22 ^{h,Y} | 2.91 ^{h,X} | 2.90 ^{h,X} |
| | 90 | 19.45 ^{i,X} | 19.47 ^{g,X} | 4.41 ^{i,X} | 4.56 ^{g,Y} | 3.01 ^{h,X} | 3.01 ^{i,X} |

a, b, c—significant differences between doses in cut I; d, e, f—significant differences between doses in cut II; g, h, i—significant differences between doses in cut III; X, Y—significant differences between fertilizers with the same dose; MF—mineral fertilizer; AFP—hydrogel capsules with adsorbed P.

Similarly, with each subsequent mowing, the yield of the Italian ryegrass decreased (Figure 2). The amount of AFP dose had no effect on relative yield for the specific cuts. For MF, yield was significantly lower at 60 mgP/ha compared to the other two doses. The exception was the yield in cut III, which was comparable for all applied doses of MF.

3.2. Grass Chemical Properties

In the MF fertilization trial, mean TP plant content increased with the dose level as follows: 1554, 1578 and 1632 mgP/kgDM at 30, 60 and 90 kgP/ha, respectively (Figure 3A). For ryegrass fertilized with AFP, mean TP was highest at 60 kgP/ha reaching 1670 mgP/kgDM. For the other two doses, it was comparable reaching 1583 and 1557 mgP/kgDM at 30 and 90 kgP/ha, respectively.

The highest TP content was found in grass from cut I at a fertilizer dose of 60 kgP/ha, amounting to 1758 and 1725 mgP/kgDM for MF and AFP, respectively (Figure 3A). Significant differences in TP plant content were found in the subsequent cuts at 60 and 90 kgP/ha for MF and AFP. Although, in this analysis, many significant differences were found between the individual treatments and doses, the average TP content calculated for the entire yield was comparable and amounted to 1588 and 1603 mgP/kgDM for MF and AFP, respectively.

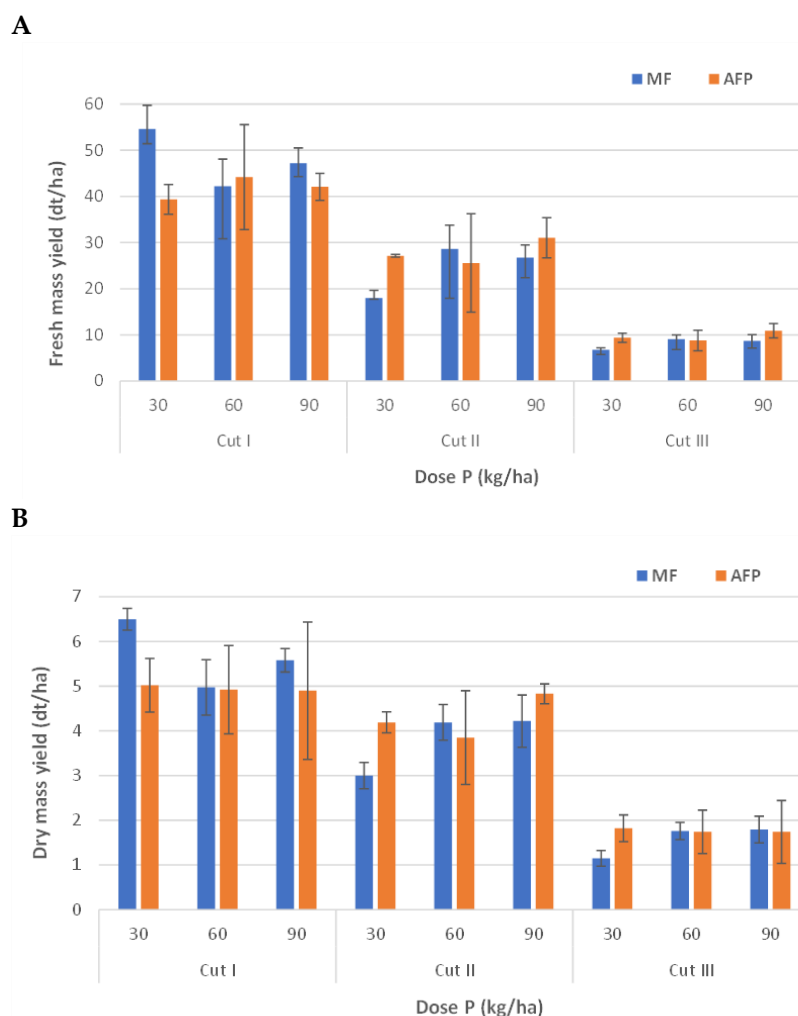


Figure 2. Yield of ryegrass mass depending on the cut and the type and amount of fertilization ((A)—fresh mass; (B)—dry mass). MF—mineral fertilizer; AFP—hydrogel capsules with adsorbed P; dt/ha—decitonne/hectare.

TN content decreased with the age of the plants (Figure 3B). The mean contents of TN in individual cuts I, II and III were 1.6, 0.7 and 0.4% DM, respectively, for plants fertilized with MF. TN was 1.7, 0.7 and 0.5% DM, respectively, for plants fertilized with AFP. No significant influence of the tested factors on TC plant content was found (Figure 3C).

For both types of fertilizer, the highest Zn and Cu content was found in cut I. In subsequent cuts, the content of these elements was lower (Table 3). The highest Fe content was found in cut III. For the other tested metals, the content levels were comparable throughout the plant growth period. Cu and Fe plant content in cuts I and II was elevated in the AFP treatment. Fe plant content in cut III was elevated in the MF treatment. The content of other metals in the plant varied to a small extent, in the case of Pb from 3.2 to 7.3 mg/kgDM in the MF treatment and from 2.6 to 4.8 mg/kgDM in the AFP treatment. In the case of Cd, these ranges were from 2.2 to 3.7 and from 2.2 to 3.3 mg/kgDM, respectively.

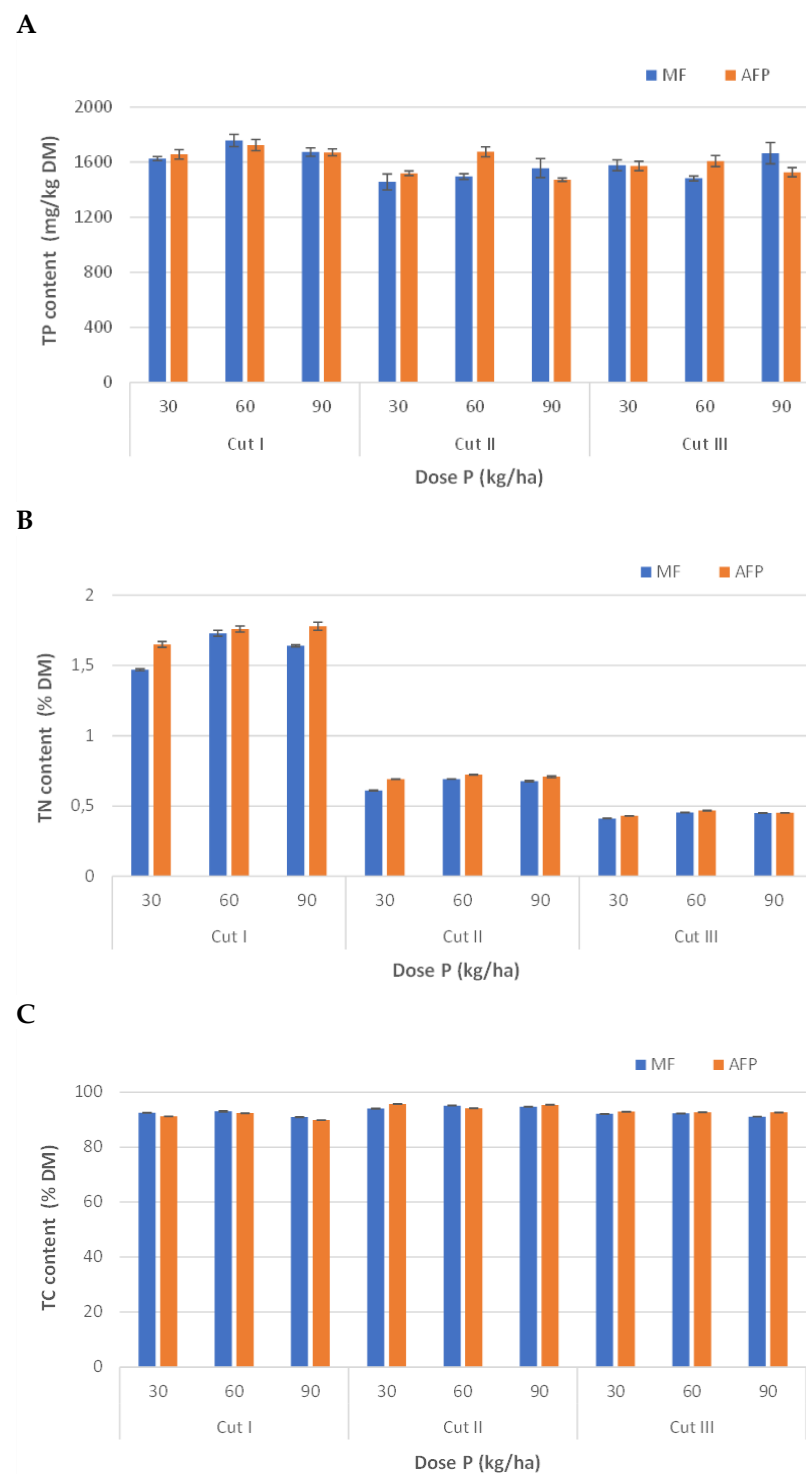


Figure 3. The content of phosphorus, nitrogen and carbon in Italian ryegrass depending on the cut and the type and amount of fertilization ((A)—TP content; (B)—TN content; (C)—TC content). MF—mineral fertilizer, AFP—hydrogel capsules with adsorbed P.

Table 3. Metal content in Italian ryegrass depending on the cut and type and amount of fertilization.

| Cut | Dose kgP/ha | Metal (mg/kgDM) | | | | | | | | | |
|-----|-------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| | | Fe | | Pb | | Cu | | Cd | | Zn | |
| | | MF | AFP | MF | AFP | MF | AFP | MF | AFP | MF | AFP |
| I | 30 | 430 ^{a,X} | 611 ^{a,Y} | 5.2 ^{a,X} | 4.8 ^{a,X} | 16.9 ^{a,X} | 18.2 ^{a,Y} | 2.7 ^{a,X} | 3.2 ^{a,Y} | 188 ^{a,X} | 258 ^{a,Y} |
| | 60 | 366 ^{b,X} | 470 ^{b,Y} | 3.2 ^{b,X} | 2.6 ^{b,Y} | 17.7 ^{b,X} | 19.3 ^{b,Y} | 3.5 ^{b,X} | 3.13 ^{b,Y} | 234 ^{b,X} | 221 ^{b,X} |
| | 90 | 468 ^{c,X} | 634 ^{a,Y} | 4.9 ^{a,X} | 4.7 ^{a,X} | 17.2 ^{a,X} | 19.5 ^{c,Y} | 3.6 ^{c,X} | 3.03 ^{c,Y} | 221 ^{c,X} | 207 ^{c,X} |
| II | 30 | 423 ^{d,X} | 456 ^{d,Y} | 6.6 ^{d,X} | 3.4 ^{d,Y} | 11.0 ^{d,X} | 12.0 ^{d,Y} | 2.2 ^{d,X} | 2.7 ^{d,Y} | 106 ^{d,X} | 119 ^{d,Y} |
| | 60 | 327 ^{e,X} | 414 ^{d,Y} | 5.7 ^{e,X} | 3.2 ^{d,Y} | 11.3 ^{e,X} | 13.1 ^{e,Y} | 2.4 ^{e,X} | 2.3 ^{e,X} | 109 ^{d,X} | 115 ^{e,X} |
| | 90 | 468 ^{d,X} | 379 ^{e,Y} | 7.3 ^{d,X} | 4.2 ^{e,Y} | 10.5 ^{d,X} | 11.4 ^{f,Y} | 2.5 ^{f,X} | 2.2 ^{f,Y} | 115 ^{e,X} | 109 ^{f,Y} |
| III | 30 | 833 ^{g,X} | 716 ^{g,Y} | 5.7 ^{g,X} | 4.0 ^{g,Y} | 7.9 ^{g,X} | 6.9 ^{g,Y} | 3.7 ^{g,X} | 3.3 ^{g,X} | 136 ^{g,X} | 142 ^{g,X} |
| | 60 | 766 ^{h,X} | 447 ^{h,Y} | 4.3 ^{h,X} | 2.6 ^{h,Y} | 7.0 ^{h,X} | 7.8 ^{h,Y} | 3.3 ^{g,X} | 3.2 ^{g,X} | 121 ^{h,X} | 131 ^{g,Y} |
| | 90 | 745 ^{h,X} | 649 ^{i,Y} | 3.8 ^{i,X} | 3.1 ^{i,X} | 6.6 ^{i,X} | 7.7 ^{i,Y} | 3.3 ^{g,X} | 3.3 ^{h,X} | 123 ^{h,X} | 117 ^{h,Y} |

a, b, c—significant differences between doses in cut I; d, e, f—significant differences between doses in cut II; g, h, i—significant differences between doses in cut III; X, Y—significant differences between fertilizers with the same dose; MF—mineral fertilizer; AFP—hydrogel capsules with adsorbed P.

3.3. Impacts on Soil Chemical Properties

Soil TN content was the same before and after the experiment and amounted to 0.13%. For TC, it was 2.29% before the experiment and 2.24 to 2.33% afterwards.

The applied fertilizers significantly influenced the content of the tested forms of P in the soil, which increased by the end of the experiment (Table 4). The content of TP after the application of MF and AFP increased by 66% and 70%, respectively. Both fertilizers had a smaller effect on the soil-AP content, which increased on average by 47% with the application of MF and 38% with the application of AFP.

Table 4. Soil chemical composition as a function of fertilizer type and dose.

| Fertilizer | Dose (kgP/ha) | P Content (mg/kgDM) | | Microelements Content (mg/kgDM) | | | | | SC (μS/cm) |
|------------|---------------|----------------------|---------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------|------------|
| | | TP | AP | Fe | Pb | Cu | Cd | Zn | |
| Non | 0 | 213.0 | 8.5 | 270.0 | 31.0 | 19.0 | 2.02 | 385.0 | 252 |
| | 30 | 350.0 ^{a,X} | 11.5 ^{a,X} | 260.4 ^{a,X} | 30.2 ^{a,X} | 18.4 ^{a,X} | 1.46 ^{a,X} | 301.9 ^{a,X} | 198 |
| MF | 60 | 356.3 ^{a,X} | 13.1 ^{b,X} | 255.4 ^{b,X} | 29.1 ^{a,X} | 16.3 ^{b,X} | 0.99 ^{b,X} | 281.9 ^{a,X} | 218 |
| | 90 | 346.9 ^{a,X} | 12.9 ^{b,X} | 250.3 ^{b,X} | 28.3 ^{a,X} | 17.9 ^{c,X} | 1.24 ^{c,X} | 290.7 ^{a,X} | 185 |
| AFP | 30 | 370.3 ^{d,Y} | 12.1 ^{d,Y} | 254.2 ^{d,Y} | 28.1 ^{d,Y} | 17.4 ^{d,Y} | 1.21 ^{d,Y} | 284.0 ^{d,Y} | 187 |
| | 60 | 356.0 ^{e,Y} | 11.8 ^{e,Y} | 257.4 ^{e,Y} | 26.2 ^{e,Y} | 18.2 ^{d,Y} | 1.08 ^{e,Y} | 279.5 ^{e,X} | 188 |
| | 90 | 357.4 ^{e,X} | 11.3 ^{f,Y} | 259.1 ^{f,Y} | 30.2 ^{f,X} | 17.7 ^{d,X} | 1.42 ^{f,Y} | 283.1 ^{f,X} | 195 |

a, b, c—significant differences between doses of MF; d, e, f—significant differences between doses of AFP; X, Y—significant differences between fertilizers with the same dose; Non—the soil without fertilizer before starting the experiment; MF—mineral fertilizer; AFP—hydrogel capsules with adsorbed P; TP—total phosphorus; AP—available phosphorus; SC—specific conductivity.

Comparing the start of the experiment to the finish, the soil content of all tested metals decreased (Table 4). With increased AFP dose, soil Fe increased. For MF, the opposite was true. The described changes were statistically significant, but not greater than 3.8%. For the smaller doses of fertilizer, a significant effect of the type of fertilizer on soil content of Pb, Cu, Cd, and Zn was found. At 30 kgP/ha, a higher level of metals was found in the MF fertilized soil. For 90 kgP/ha, the metal content was comparable for both types of fertilizer. SC was 252 μS/cm before the experiment and ranged from 185 to 218 afterwards.

Soil pH_{water} increased by 0.1 through the experiment from 7.3 to 7.4. pH_{KCl} was 7.2 at the start and 7.2 to 7.3 at the finish.

4. Discussion

The hypothesis tested in this study was that the AFP alginate preparation with adsorbed P would perform as a fertilizer equally to or better than mineral fertilizer (MF) in

relation to the growth of Italian ryegrass. Overall, the growth results for the two fertilizers were similar. One difference was apparent, however, in that a greater share of germinating seeds was found in the trials fertilized with MF. This may have been caused by the much larger particle size distribution of the AFP fertilizer, resulting in a less even distribution in the soil. Additionally, the AFP cultivated cut I tissue had significantly higher TN content than the MF ones. The main component of AFP, which is alginate, may have contributed to this, increasing the plant's physiological activity and improving the bioavailability of macro and microelements [25]. For both types of fertilizer, the TN content in the subsequent cuts decreased by over 60%. This was caused by the lack of additional N fertilizer during the growing season and it most probably caused the decreased yield observed during the experiment.

The applied fertilizers had a similar effect on the content of the tested forms of soil-P by the end of the experiment. TP and AP had increased to 353 mgTP and 13 mgAP per kgDM in the MF treatment and 361 mgTP and 12 mgAP per kgDM in the AFP treatment. In other studies, AP content was in the range 1–6 mgAP/kgDM from work in subtropical and temperate zones, covering seven cultivation systems and six soil types [43]. The soil-TP content at the end of the experiment was on average seven times higher than the lower limit of soil-TP normally found in soil, which is within the range of 50 to 3000 mgP/kgDM soil [44]. The iron content of the soil was below 700 mg/kg, which characterizes a low level [45]. The content of other, potentially toxic, multivalent metals in the soil was comparable in all trials for both types of fertilization.

The content of toxic metals in the Italian ryegrass tested in our experiment, was comparable to the results from other studies. Darch et al. [46] conducted a pot experiment on the effects of a novel P fertilizer produced from abattoir waste compared to traditional multi-element fertilizer on grass yield in different soil types. The content of metals in grass ranged 1–10 mgCu, 29–743 mgFe and 5–38 mgZn per kgDM, while the average content of Pb and Cd was 11 and 1 mg/kgDM, respectively. A study of the metal content in plants fertilized with mineral fertilizer under field conditions showed that in the case of the meadow sward it amounted to 84 mgFe, 25 mgZn and 6 mgCu per kgDM [47]; higher contents were found in non-fertilized meadow herbs: 240 mgFe, 39 mgZn and 8 mgCu per kgDM [48]. The Italian ryegrass in our experiment had a Cd content three times the concentration permitted in animal feed by the European Commission [49]. This was due to the relatively high ambient Cd level in the soil used in the experiment since the results for both fertilizer types were similar. Our research has shown significantly higher levels of Fe and Cu in the Italian ryegrass fertilized with AFP compared to MF. The levels of these metals were lower than concentrations known to be toxic to plants, namely: >1000 mgFe and 20–100 mgCu per kgDM [46]. The high Cu content indicates the risk of increasing the content of toxic metals in plants fertilized with AFP due to its competitive adsorption to phosphate ions. Municipal wastewater is characterized by a relatively high content of metals, e.g., 0.8 mgCu²⁺, 1 mgZn²⁺ and 0.4 mgPb²⁺ per L [50]. In industrial wastewater, these are even higher, running at 2.1 mgCu²⁺, 17 mgZn²⁺, 6 mgPb²⁺ and 0.1 mgCd²⁺ per L [50].

Alginate is rich in carboxyl, hydroxyl, and other active functional groups, reacting with heavy metals through ion exchange or complex reaction [31]. Studies on the sorption affinity of metals to alginate salts indicated the presence of adsorption of multivalent metals to calcium- [31] and iron-crosslinked alginate adsorbents [35]. The ability of sodium alginate to bind to multivalent cations follows the sequence Pb²⁺ > Cu²⁺ > Cd²⁺ > Ba²⁺ > Sr²⁺ > Ca²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Mn²⁺ [30]. Some ions, e.g., Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ have a higher affinity to alginates than Fe³⁺ [51,52]. The competitiveness of adsorption of various ions in the water phase largely depends on pH [53]. It has been widely reported that pH affects the removal efficiency mainly by changing the surface charge property of the adsorbent. As pH increases, the alginate functional groups de-protonate and the toxic metals uptake capacity significantly increases [54]. The sewage water for which the P adsorption using AF was carried out, came from a small sewage treatment plant located

in an agricultural area in Nowogard (Poland, West Pomeranian Voivodeship). As a result, the concentrations of tested metals (Zn, Cu, Pb, Cd) in the AFP were low and within the threshold limits for fertilizers [55]. Further research is needed to determine the effect of pH and the permissible limit concentrations of multivalent metals in wastewater from which P is recovered using the alginate adsorbent. As with most new alginate adsorbents, the studies here were conducted only in a laboratory setting. Scaling up to real field conditions with varying soil physical and chemical properties, requires further testing of the characteristics and mechanical/thermal stability of the alginate-based preparation in fertilization tests.

Higher amounts of Fe in the Italian ryegrass fertilized with AFP compared to the plants fertilized with MF resulted from the high Fe content in AFP. Fe(III) was the AF hydrogel cross-linking agent, and its content as AFP dry matter was 16.5%. Fe(III) in this form can be quickly released in the event of ion exchange with other multivalent metals or biodegradation of the preparation [35]. The Fe:P ratio calculated for AFP was 0.94, which indicates the high availability of P. The Fe present in the biosolids used for agronomic purposes may reduce the plant-availability of P. Greenhouse studies conducted with a common pasture grass grown in two P-deficient soils amended with 12 biosolids and commercial fertilizer showed that biosolids containing greater than 50 gFe/kgDM were characterized by low plant P availability [56]. P from sewage sludge is more available when the molar ratio Fe:P is less than 1.6. Increasing the Fe:P ratio above this level lowers P-bioavailability, dropping to zero with Fe:P at 9.8 [57].

The comparable yield of the Italian ryegrass obtained using MF and AFP in the pot experiments and similar levels of plant and soil macro and micronutrients confirm that natural and biodegradable alginate-based adsorbents can be an important tool for effective recycling of P. This result is in line with the current EU circular economy vision [3,58], environmental sustainability and green entrepreneurship [59]. The proposed method of P recovery from wastewater treatment products may have a great application potential. TRIZ (Theory of Inventive Problem Solving) identified sewage sludge as a waste with high P recovery potential (up to 90%) [58]. P recovery can be more sustainable based on the circular economy 4Rs (reduction, recovery, reuse, and recycling). As long as efficient and advanced wastewater treatment techniques are an essential part of water bodies protection, the produced sewage sludge will be a significant source of P. Much of the limitations associated with fertilizing soils with sewage sludge can be eliminated by binding P onto alginate beads. The most burdensome limitations include the dispersion of metals and pathogens in the environment and the introduction of excessive amounts of agronomically inaccessible forms of P [1], which, in the process of soil erosion, get into surface waters, contributing to accelerated eutrophication. This considerable risk results from the fact that the concentration of P in soil solution necessary for proper development of plants (0.2–0.3 mgP/L) is more than ten times the concentration of P in water limiting the development of algae (0.02 mgP/L) [60].

The innovative strength of the proposed solution is a waste-free use practically at full volume of the adsorbent enriched with P. Therefore, this novel method based on alginate adsorbents could be cost-effective at large-scale commercial scale. More common application of this type of method and financing for its development remain limited. Legislation relating to the management of P is mainly associated with its potential to pollute natural ecosystems. Little or no regulations promote the recovery of P from wastewater into forms suitable for use as fertilizer [2,3].

5. Conclusions

MF and AFP fertilization produced similar crop yields of Italian ryegrass and had similar plant and soil macro- and micro-element chemical composition. However, crops under AFP had higher content levels of Fe and Cu. Therefore, we recommend further work to (a) determine the safe concentration limits of multivalent metals from the wastewater where P is recovered, (b) test the mechanical/thermal stability of the alginate fertilizer and

(c) carry out longer-term field-scale trials to test agronomic efficiency. Alginate fertilizer activated with iron and enriched with P from wastewater has the potential to improve concentrations of essential elements in crops while maintaining good yields. This is in line with the EU circular economy vision.

Author Contributions: K.P. conceptualization, formal analysis, investigation, methodology, visualization, writing—original draft; H.S. conceptualization, formal analysis, methodology, visualization, writing—review and editing; T.K. methodology; M.W. formal analysis. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Data Availability Statement: The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Sapek, A. Phosphorus in the human food chain and the Polish environment. *Inż. Ekol.* **2009**, *21*, 62–72.
2. Cordell, D.; Drangert, J.O.; White, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Glob. Environ. Chang.* **2009**, *19*, 292–305. [[CrossRef](#)]
3. Dawson, C.J.; Hilton, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. *Food Policy* **2011**, *36*, 14–22. [[CrossRef](#)]
4. De Boer, M.D.; Wolzak, L.A.; Slootweg, J. Phosphorus: Reserves, production, and applications. In *Phosphorus Recovery Recycled*; Springer: Singapore, 2019; pp. 75–100, ISBN 978-981108031-9, ISBN 978-981108030-2. [[CrossRef](#)]
5. Kok, D.J.D.; Pande, S.; Lier, J.B.V.; Ortigara, A.R. Global phosphorus recovery from wastewater for agricultural reuse. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2018**, *22*, 5781–5799. [[CrossRef](#)]
6. Smil, V. Phosphorus in the environment: Natural Flows and Human Interferences. *Annu. Rev. Energy Environ.* **2000**, *25*, 53–88. [[CrossRef](#)]
7. Filippelli, G.M. The global phosphorus cycle: Past, Present, and Future. *Elements* **2008**, *4*, 89–95. [[CrossRef](#)]
8. Bashan, L.; Bashan, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). *Water Res.* **2004**, *38*, 4222–4246. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
9. Egleab, L.; Rechbergerab, H.; Krampea, J.; Zessnerab, M. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Sci. Total Environ.* **2016**, *571*, 522–542. [[CrossRef](#)]
10. Iticescua, C.; Georgescu, L.; Murariu, G.; Circiumaru, A.; Timofti, M. The Characteristics of Sewage Sludge Used on Agricultural Lands. In *Recent Advances on Environment, Chemical Engineering and Materials, Proceedings of the AIP Conference Proceedings, Sliema, Malta, 22–24 June 2018*; American Institute of Physics: College Park, MD, USA, 2018; pp. 020001-1–020001-8. [[CrossRef](#)]
11. Vanlauwe, B.; Giller, K.E. Popular myths around soil fertility management in sub-Saharan Africa. *Agric. Ecosyst. Environ.* **2006**, *116*, 34–46. [[CrossRef](#)]
12. Singh, R.P.; Agrawal, M. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste Manag.* **2008**, *28*, 347–358. [[CrossRef](#)]
13. Hwang, H.J.; Choi, E. Nutrient control with other sludges in anaerobic digestions of BPR sludge. *Water Sci. Technol.* **1998**, *38*, 295–302. [[CrossRef](#)]
14. Stávková, J.; Maroušek, J. Novel sorbent shows promising financial results on P recovery from sludge water. *Chemosphere* **2021**, *276*, 130097. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Chirag, M.; Mehta, W.; Wendell, O.; Khunjar, V. Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review. *Crit. Rev. Envi. Sci. Tec.* **2015**, *45*, 385–427. [[CrossRef](#)]
16. Sengupta, S.; Pandit, A. Selective removal of phosphorus from wastewater combined with its recovery as a solid-phase fertilizer. *Water Res.* **2011**, *45*, 3318–3330. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Cornel, P.; Schaum, C. Phosphorus recovery from wastewater: Needs technologies and costs. *Water Sci. Technol.* **2009**, *59*, 1069–1076. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Sengupta, S.; Nawaz, T.; Beaudry, J. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. *Curr. Pollut. Rep.* **2015**, *1*, 155–166. [[CrossRef](#)]
19. Berg, U.; Donnert, D.; Weidler, P.; Kaschka, E.; Knoll, G.; Nuesch, R. Phosphorus removal and recovery from wastewater by tobermorite-seeded crystallization of calcium phosphate. *Water. Sci. Technol.* **2006**, *53*, 131–138. [[CrossRef](#)]
20. Okano, K.; Uemoto, M.; Kagami, J.; Miura, K.; Aketo, T.M.; Toda, M.; Honda, K.; Ohtake, H. Novel technique for phosphorus recovery from aqueous solutions using amorphous calcium silicate hydrates (A-CSHs). *Water Res.* **2013**, *47*, 2251–2259. [[CrossRef](#)]
21. Siwek, H.; Bartkowiak, A.; Włodarczyk, M.; Sobiecka, K. Removal of Phosphate from Aqueous Solution Using Alginate/Iron (III) Chloride Capsules: A Laboratory Study. *Water. Air. Soil. Pollut.* **2016**, *227*, 427. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

22. Tomadoni, B.; Salcedo, M.F.; Mansilla, A.Y.; Casalongué, C.A.; Alvarez, V.A. Macroporous alginate-based hydrogels to control soil substrate moisture: Effect on lettuce plants under drought stress. *Eur. Polym. J.* **2020**, *137*, 109–953. [[CrossRef](#)]
23. Hassan, A.; El-Rehim, A. Characterization and possible agricultural application of polyacrylamide/sodium alginate crosslinked hydrogels prepared by ionizing radiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 3572–3580. [[CrossRef](#)]
24. Asfia, S.; Ali, A.; Sadiq, Y.; Jaleel, H.; Ahmad, B.; Naeem, M.; Masroor, A.; Khan, A. Unraveling the Cumulative Effect of Soil-Applied Radiation-Processed Sodium Alginate and Polyacrylamide on Growth Attributes, Physiological Activities, and Alkaloids Production in Periwinkle [*Catharanthus roseus* (L.) G. Don]. In *Catharanthus roseus*; Springer: Cham, Switzerland, 2017; pp. 365–381. [[CrossRef](#)]
25. Raineesh, S.; Bajpai, J.; Bajpai, A.K.; Acharya, S. Designing slow water-releasing alginate nanoreservoirs for sustained irrigation in scanty rainfall areas. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *102*, 513–520.
26. Sreeram, K.J.; Shrivastava, H.Y.; Nair, B.U. Studies on the nature of interaction of iron (III) with alginates. *Biochim. Et Biophys. Acta (BBA)-Gen. Subj.* **2004**, *1670*, 121–125. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
27. Hering, J.G.; Min, H.J. Arsenate sorption by Fe(III)-doped alginate gels. *Water Res.* **1998**, *32*, 1544–1552.
28. Lv, X.; Jiang, G.; Xue, X.; Xu, X. Fe⁰ Fe₃O₄ nanocomposites embedded polyvinyl alcohol/sodium alginate beads for chromium (VI) removal. *J. Hazard. Mater.* **2013**, *262*, 748–758. [[CrossRef](#)]
29. Yeon, K.H.; Park, H.; Lee, S.H.; Park, Y.M.; Lee, S.H.; Iwamoto, M. Zirconium mesostructure immobilized in calcium alginate for phosphate removal. *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, *25*, 1040–1046. [[CrossRef](#)]
30. Jiang, X.; An, Q.; Xiao, Z.-Y.; Zhai, S.-R.; Shi, Z. Versatile core/shell-like alginate@polyethylenimine composites for efficient removal of multiple heavy metal ions (Pb²⁺, Cu²⁺, CrO₄²⁻): Batch and fixed-bed studies. *Mater. Res. Bull.* **2019**, *118*, 110526. [[CrossRef](#)]
31. Wang, B.; Wan, Y.; Zheng, Y.; Lee, X.; Liu, T.; Yu, Z.; Huang, J.; Ok, Y.S.; Chen, J.; Gao, B. Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2018**, *49*, 318–356. [[CrossRef](#)]
32. Siwek, H.; Pawelec, K. Competitive Interaction of Phosphate with Selected Toxic Metals Ions in the Adsorption from Effluent of Sewage Sludge by Iron/Alginate Beads. *Water. Res.* **2020**, *25*, 3962. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Malinowska, E.; Kalembasa, S. Wpływ dawek osadu ściekowego oraz wapnowania na zawartość Li, Ti, Ba, Sr I As w roślinach testowych. *Inżynieria Ekol.* **2011**, *27*, 110–119.
34. Gorlach, E.; Curyło, T. Zmiany składu mineralnego runi łąkowej w warunkach wieloletniego zróżnicowanego nawożenia mineralnego. *Rocz. Glebozn.* **1985**, *XXXVI*, 85–99.
35. Janicki, W.; Brzóstowicz, A. Wpływ zwiększonego stężenia CO₂ na wzrost siewek zbóż ozimych. *Inż. Roln.* **2005**, *3*, 211–216.
36. Gibczyńska, M.; Hury, G.; Romanowski, M.; Brzostowska-Żelechowska, D.; Tarasewicz, D. Zmiany zawartości żelaza I manganu w podkładach wykonanych z osadów ściekowych, słomy pszennej I popiołów fluidalnych z węgla kamiennego w połączeniu z efektywnymi mikroorganizmami (EM-1) oraz w uprawianej na nich trawie *Festulolium Braunii* odmiany Felopa. *Folia Pomer. In Folia Pomeranae Universitatis Technologiae Stetinensis Agricultura Alimentaria Piscaria et Zootechnica*; Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie: Szczecin, Poland, 2011; Volume 283, pp. 15–24.
37. Mólka, J.; Iłpczynska-Kordon, B. Właściwości energetyczne wybranych gatunków biomasy. *Inż. Roln.* **2011**, *6*, 141–147.
38. Gondek, K.; Filipek-Mazur, B. Ocena efektywności nawożenia osadami ściekowymi ma podstawie plonowania roślin i wykorzystania składników pokarmowych. *Acta Sci. Pol. Form. Circumiectus* **2006**, *5*, 39–50.
39. Mudlaff, K.; Staniszevska, K.; Ordon, L. Analysis of salinity, pH and catalase activity in soil Ojcowski National Park in conditions of diversified tourism. *Analit* **2016**, *1*, 32–41.
40. Ostrowska, A.; Gawliński, S.; Szczubiałka, Z. *Metody Analizy i Oceny Właściwości Gleb i Roślin*; Instytut Ochrony Środowiska: Warszawa, Poland, 1991; pp. 231–232.
41. Dobrzański, B.; Uziak, S. *Rozpoznawanie I Analiza Gleb. (Recognition and Analysis of Soil)*; Polish Scientific Publishers PWN: Warszawa, Poland, 1972.
42. Forero, R.G. *Standard Operating Procedure for Soil Available Phosphorus Mehlich I Method*; Food Organization of the United Nations: Rome, Italy, 2021; pp. 1–17.
43. Cao, N.; Chen, X.; Cui, Z.; Zhang, F. Change in soil available phosphorus in relation to the phosphorus budget in China. *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* **2012**, *94*, 161–170. [[CrossRef](#)]
44. Bezak-Mazur, E.; Stoińska, R. The importance of phosphorus in the environment—Review article. *Arch. Waste Manag. Environ. Prot.* **2013**, *15*, 33–42.
45. Polski Komitet Normalizacyjny. *Chemical and Agricultural Analysis of Soil Determination of Available Iron Content*; PN-R-04021:1994; Polski Komitet Normalizacyjny: Warszawa, Poland, 1994.
46. Darch, T.; Dunn, R.M.; Guy, A.; Hawkins, J.M.B.; Ash, M.; Frimpong, K.A.; Blackwell, M.S.A. Fertilizer produced from abattoir waste can contribute to phosphorus sustainability, and biofortify crops with minerals. *PLoS ONE* **2019**, *14*, e0221647. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
47. Wyłupek, T. Some microelements content in papilionaceous plants and in sward of soft-grass and rye-grass meadows. *Bull. Plant Breed. Acclim. Inst.* **2003**, *225*, 81–89.
48. Grzegorzczak, S.; Alberski, J. Contents of some micronutrients in selected species of meadow-pasture herbs. *Zesz. Probl. Postępów Nauk. Rol.* **2000**, *471*, 705–710.

49. Lane, E.A.; Canty, M.J.; More, S.J. Cadmium exposure and consequence for the health and productivity of farmed ruminants. *Res. Vet. Sci.* **2015**, *101*, 132–139. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
50. Chiban, M.; Soudani, A.; Sinan, F.; Persin, M. Wastewater treatment by batch adsorption method onto micro-particles of dried *Withania frutescens* plant as a new adsorbent. *J. Environ. Manag.* **2012**, *95*, 61–65. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
51. Karagündüz, A.; Unal, D. New method for evaluation of heavy metal binding to alginate beads using pH and conductivity data. *Adsorption* **2006**, *12*, 175–184. [[CrossRef](#)]
52. Idota, Y.; Kogure, Y.; Kato, T.; Yano, K.; Arakawa, H.; Miyajima, C.; Kasahara, F.; Ogihara, T. Relationship between Physical Parameters of Various Metal Ions and Binding Affinity for Alginate. *Boil. Pharm. Bull.* **2016**, *39*, 1893–1896. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
53. Gao, X.; Guo, C.; Hao, J.; Zhao, Z.; Long, H.; Li, M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent—a review and new perspectives. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *164*, 4423–4434. [[CrossRef](#)]
54. Gadd, G.M. Biosorption: Critical Review of Scientific Rationale, Environmental Importance and Significance for Pollution Treatment. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2008**, *84*, 13–28. [[CrossRef](#)]
55. Regulation (EU) 2019/1009 of the European Parliament and of the Council of 5 June 2019 Laying down Rules on the Making Available on the Market of EU Fertilising Products and Amending Regulations (EC) No 1069/2009 and (EC) No 1107/2009 and Repealing Regulation (EC) No 2003/2003. Official Journal of the European Union. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32019R1009> (accessed on 9 August 2021).
56. Connor, G.A.; Sarkar, D.; Brinton, S.R.; Elliott, H.A.; Martin, F.G. Phytoavailability of biosolids phosphorus. *J. Environ. Qual.* **2004**, *33*, 703–712. [[CrossRef](#)]
57. Kahiluoto, H.; Kuisma, M.; Ketoja, E.; Salo, T.; Heikkinen, J. Phosphorus in Manure and Sewage Sludge More Recyclable than in Soluble Inorganic Fertilizer. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 2115–2122. [[CrossRef](#)]
58. Jama-Rodzeńska, A.; Białowiec, A.; Koziel, J.; Sowiński, J. Waste to phosphorus: A transdisciplinary solution to P recovery from wastewater based on the TRIZ approach. *J. Environ. Manag.* **2021**, *287*, 112235. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
59. Muo, I.; Azeez, A. Green Entrepreneurship: Literature Review and Agenda for Future Research. *Int. J. Entrep. Knowl.* **2019**, *7*, 17–29. [[CrossRef](#)]
60. Grzebisz, W.; Diatta, G.B.; Cynan, K. Fosfor a środowisko w: Pierwiastki w środowisku. *Fosfor. J. Elementol.* **2003**, *8*, 109–128.

Badania i Rozwój Młodych Naukowców w Polsce

Ochrona środowiska



www.mlodzinaukowcy.com

Poznań 2021

Redakcja naukowa

dr Jędrzej Nyćkowiak

dr hab. Jacek Leśny, prof. UPWR

Wydawca

Młodzi Naukowcy

www.mlodzinaukowcy.com

wydawnictwo@mlodzinaukowcy.com

ISBN (całość 978-83-66392-91-5)

ISBN (wydanie online 978-83-66743-41-0)

ISBN (wydanie drukowane 978-83-66743-42-7)

Ilość znaków w książce: 327 tys.

Ilość arkuszy wydawniczych: 8.2

Data wydania: maj 2021

Niniejsza pozycja jest monografią naukową. Jej rozdziały zostały wydrukowane zgodnie z przesłanymi tekstami po ich zaakceptowaniu przez recenzentów. Odpowiedzialność za zgodne z prawem wykorzystanie użytych materiałów ponoszą autorzy poszczególnych rozdziałów.

Spis treści

| | |
|---|-----------|
| 1. Nowe zastosowanie sinic <i>Synechococcus</i> sp. PCC 7002 w bioinżynierii | 7 |
| <i>Paulina Siedlecka, Agata Goryluk-Salmonowicz</i> | |
| 2. Zastosowanie technik mikroekstrakcyjnych w oznaczaniu benzofenonów w próbach wody – część I | 14 |
| <i>Narloch Izabela, Wejnerowska Grażyna</i> | |
| 3. Zastosowanie technik mikroekstrakcyjnych w oznaczaniu benzofenonów w próbach wody – część II | 22 |
| <i>Narloch Izabela, Wejnerowska Grażyna</i> | |
| 4. Rozpraszanie fosforu narastającym zagrożeniem dla środowiska | 29 |
| <i>Krzysztof Pawelec</i> | |
| 5. Popularne biotesty bakteryjne stosowane w badaniach ekotoksykologicznych | 38 |
| <i>Damian Pielorz, Ewa Adamek</i> | |
| 6. Enzymy jako wyznaczniki jakości gleby | 46 |
| <i>Rachwał Kamila, Skrzypczak Katarzyna</i> | |
| 7. Wpływ konwencjonalnego i ekologicznego systemu upraw na społeczność mikroorganizmów glebowych | 52 |
| <i>Rachwał Kamila</i> | |
| 8. Functional hydrogels in agriculture and gardening | 59 |
| <i>Paula Stachowska, Karolina Labus</i> | |
| 9. Ocena zanieczyszczenia osadów dennych metalami ciężkimi oraz analiza potencjalnego ryzyka ekologicznego stwarzanego przez te pierwiastki na przykładzie zbiornika zaporowego Kozłowa Góra (województwo śląskie, Polska) - studium przypadku | 66 |
| <i>Tytła Malwina, Kernert Joanna</i> | |
| 10. Obecność w środowisku leków stosowanych w psychiatrii | 74 |
| <i>Dawid Wardecki, Ewa Adamek</i> | |
| 11. Mikroorganizmy a zmiany klimatyczne - wpływ i zagrożenia | 81 |
| <i>Aleksandra Wichrowska, Joanna Banasiewicz</i> | |
| 12. Zanieczyszczenie środowiska estrogenami | 87 |
| <i>Marta Wiejak, Ewa Adamek</i> | |

4. Rozpraszanie fosforu narastającym zagrożeniem dla środowiska

Phosphorus dispersion is a growing environmental hazard

Krzysztof Pawelec

Katedra Bioinżynierii, Pracownia Chemii Ogólnej i Analizy Środowiska

Krzysztof Pawelec: krzysztof.pawelec@zut.edu.pl

Słowa kluczowe: fosfor, rozpraszanie fosforu, szczyt fosforu, środowisko

Streszczenie

Fosfor jest pierwiastkiem o dużym znaczeniu biologicznym i przemysłowym. Wzrost zapotrzebowania na związki fosforu przyczynia się do znacznego wykorzystywania naturalnych, nieodnawialnych złóż apatytów i fosforytów, stanowiących główny surowiec do produkcji nawozów i pasz. Prognozy dotyczące naturalnych światowych złóż fosforu przewidują, że w ciągu 200-300 lat zostaną one wyczerpane. Fosfor jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Głównym źródłem fosforu w wodzie jest wietrzenie minerałów, erozja gleby, opady atmosferyczne, nawozy fosforowe, ścieki komunalne. Zmienność fosforu w wodach występuje w zależności od danego regionu, od jego specyfiki gospodarczej i użytkowej, od pory dnia czy pory roku. Środowisko naturalne jest ważnym składnikiem bogactwa narodowego, dlatego należy dbać o nie stosując nowe metody ochrony, wykorzystując ponownie fosfor, który został sztucznie wprowadzony do środowiska.

1. Wstęp

Fosfor został odkryty w 1669 roku przez alchemika Henninga Brandta podczas ogrzewania, bez dostępu powietrza zagęszczonego moczu. Nazwa fosforu pochodzi z greckiego „phosphoros” i oznacza „niosący światło”. Fosfor pod wpływem tlenu utlenia się wywołując widzialny w ciemności efekt chemiluminescencji (Bezak-Mazur Stoińska 2013).

Początkowe przemysłowe zainteresowanie związkami fosforu ograniczało się do produkcji zapalek w XIX wieku. Fosfor w XX wieku wykorzystywano również do produkcji bojowych środków trujących, np. sarinu, somanu czy tabunu, który zsyntetyzowano w 1936 roku, przy okazji badań nad zastosowaniem fosfin jako insektycydów (Klaczyński 2015). Fosfor należy do głównej rodziny azotowców. Istnieje kilka rodzajów fosforu: czerwony, biały, fioletowy, czarny. Występuje pospolicie w przyrodzie, jego udział w skorupie ziemskiej wynosi 0,12% wag. Ze względu na swoją wysoką aktywność nie występuje w środowisku w postaci czystej (www.potopk.pl). Z jonami glinu, manganu i żelaza fosfor tworzy około 170 minerałów, jednak największą liczbę wiązań tworzy z wapniem (Klaczyński 2015). Fosfor posiada masę atomową 31 oraz liczbę atomową 15. Występuje na +1, +2, +3 i +5 stopniu utlenienia, lecz w związkach mineralnych i organicznych występuje głównie tylko na jednym z nich +5 w postaci PO_4^{3-} (Dojlido 1995).

Głównymi i ekonomicznie opłacalnymi źródłami fosforu na Ziemi są apatyty i fosforyty (www.potopk.pl). Zawartość fosforu w pokładach fosforytów na świecie jest różna i waha się od 15 do 40% P_2O_5 , co wpływa na konkurencyjność produkcji (Korzeniowska i Stanisławska-Głubiak 2011).

Od ponad 100 lat wydajność produkcji rolnej jest ściśle związane ze stosowaniem sztucznych nawozów fosforowych. Wzrost liczby ludności i zmiany w gospodarce energetycznej powodują, że rośnie globalne zapotrzebowanie na żywność i „biopaliwa” (Dąbrowska 2008), co wiąże się z większą potrzebą uprawiania gruntów, a tym samym zwiększa się popyt na nawozy oraz pasze dla zwierząt (Łukawska 2014). Fosfor jest pierwiastkiem wykorzystywanym w gospodarkach narodowych zaliczanym do związków biogenych, ale może on także przyczynić się do zniszczenia środowiska naturalnego (Jeziarska 2008). Związki biogenne pochodzą głównie ze ścieków, z terenów użytkowanych rolniczo czy opadów atmosferycznych. Efektem nadmiernego obciążenia wód biogenami jest eutrofizacja, która ogranicza ich wykorzystanie (Dąbrowska 2008).

Rozpuszczalność fosforu, który występuje naturalnie jest mała. Z tego względu cykl biogeochemiczny obiegu fosforu jest inny w porównaniu z innymi pierwiastkami. Jest to spowodowane brakiem formy gazowej związków fosforu. Przemieszczanie się tego pierwiastka związane jest z transportem zawieszin i osadów w wodach oraz pyłów w atmosferze (Zarzycki 2007). Ponieważ fosfor nie krąży w cyklu atmosferycznym, jak to jest w przypadku azotu cząsteczkowego, dlatego jego obieg może być scharakteryzowany jako zamknięty (Mitsch i Gosselink 2015).

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie znaczenia dostępności fosforu dla życia ludzi na Ziemi. Zagadnienie to przedstawiono głównie w kontekście wpływu intensyfikacji produkcji roślinnej i zwierzęcej na rozpraszanie tego pierwiastka w środowisku w perspektywie kryzysu bezpieczeństwa produkcji żywności związanego ze światowym szczytem wydobycia fosforu.

2. Przegląd literatury

2.1 Szczyt wydobycia fosforu

Największe złoża fosforu znajdują się w Afryce północnej. Zasoby naturalnych fosforu podobnie jak zasoby ropy naftowej – są nieodnawialne. Wyczerpanie złóż fosforu może doprowadzić do niedoborów nawozów w przemyśle rolniczym, co będzie wiązało się z zagrożeniem produkcji żywności. Fosfor nie posiada substytutu takiego jak ropa naftowa czy węgiel.

Aktualne światowe wydobycie fosforu wynosi ponad 160 mln ton rocznie i w okresie ostatnich 10 lat wzrosło o ok. 20%. Krajem przodującym w produkcji tego surowca są Chiny, które realizują prawie 40% światowego wydobycia. W ostatnich latach wydobycie fosforu w Chinach dynamicznie wzrasta. Obecnie Chiny wraz z USA i Marokiem kontrolują ponad 65% światowego wydobycia fosforu (Korzeniowska i Stanisławska-Głubiak 2011).

Wydobycie fosforu z reguły prowadzone jest w kopalniach odkrywkowych, które zajmują znaczną powierzchnię gruntu. Oprócz kopalni, w której prowadzone jest wydobycie, potrzebne jest miejsce na hałdy i osadniki polowe. Taki sposób wydobycia generuje znaczne ilości odpadów stałych, które mogą różnić się pomiędzy obiektami. Na wyprodukowanie jednej tony kwasu fosforowego potrzebne jest 9,5 tony rudy fosforanowej, a powstaje przy tym 21,8 tony różnych odpadów i 6,5 tony zwałowisk. W trakcie produkcji kwasu fosforowego wytwarza się znaczne ilości fosfogipsu, który przechowywany jest na stertach z uwagi na przepisy dotyczące poziomów radioaktywności lub dlatego, że alternatywy (gips naturalny i gips pochodzący z odsiarczania spalin) są bardziej konkurencyjne. W efekcie już na tym etapie ogromne ilości fosforu są rozpraszane do środowiska. W wydobyciu i przetwórstwie fosforu zużywana jest również duża ilość wody. W nowoczesnych kopalniach można ponownie wykorzystać do 95 % pobranej wody, jednak taka wydajność nie jest ekonomiczna. Możliwy jest wyciek lub przesączenie się kwaśnej wody procesowej, a to może szkodliwie wpływać na ekosystemy wodne. W trakcie wydobycia również zużywa się znaczne ilości energii. Na wytworzenie jednej tony produktu końcowego potrzebne jest 2,4 GJ energii pierwotnej – ilość ta ulega podwojeniu, jeśli uwzględnimy transport do Europy. Każdego roku na transportowane są miliony ton fosforu, co niesie za sobą ogromne koszty ekologiczne (Villalba i in. 2008).

Fosfor jest niezbędnym pierwiastkiem do produkcji rolniczej. Fosfor, który stanowi podstawowy surowiec do produkcji nawozów fosforowych zostały zaliczone do tzw. surowców krytycznych dla europejskiej gospodarki. W 2014 r. fosfor znalazł się na liście surowców krytycznych, ponieważ ryzyko niedoboru dostaw oraz jego skutki dla gospodarki są większe niż dla innych surowców. W 2017 r. zaktualizowano listę surowców krytycznych, poszerzając ją o czysty fosfor. Znaczenie surowców fosforowych dla gospodarki UE jest ogromna, ponieważ ich dostępność może szybko ulec zmianie w związku ze zmianami przepływów handlowych lub zmianami w polityce handlowej, co potwierdza ogólną potrzebę dywersyfikacji dostaw i zwiększenia poziomu ich recyklingu (Smol i Kulczycka 2018).

Szacuje się, że nakarmienie prognozowanej populacji - 9 miliardów - w 2050 r. będzie wymagało 66% wzrostu produkcji roślinnej od poziomu w 2005/2007 r., podczas gdy w tym samym okresie produkcja mięsa wzrosnie o 85%. Zapotrzebowanie na nawozy fosforowe będzie przyspieszać, ponieważ wzrasta ilość i jakość produkcji żywności i zbóż paszowych. Niestety fosfor należy do zasobów nieodnawialnych, których zasoby kiedyś się skończą (Eric i Paul 2010).

Najnowsze badania dowodzą, że w ciągu 200-300 lat złoża fosforytów – głównego, ekonomicznie opłacalnego źródła fosforu na Ziemi zostaną wyczerpane (Korzeniowska 2011). Przy obecnym poziomie wydobywania, Stany Zjednoczone wyczerpią swoje rezerwy w ciągu 30 lat. Zasoby, które są ekonomicznie opłacalne do wydobywania przy użyciu istniejących technologii obecnie szacowane są na 15 miliardów ton, z tego około 167 milionów ton wydobywa się rocznie. Fosfor nie może być wytwarzany, dlatego należy poszukiwać alternatywnych źródeł, aby można było go odzyskać i ponownie wykorzystać (Gert 2009). Chociaż litosfera bogata jest w fosfor, nie jest on równomiernie rozmieszczony na całym świecie tylko skumulowany geograficznie przez co jest ograniczony dostęp do zasobów fosforu w wielu krajach (Li 2019).

2.2 Funkcje fosforu

Fosfor jest pierwiastkiem niezbędnym do prawidłowego wzrostu i rozwoju roślin. Pełni funkcje strukturalne (fosfolipidy), zapasowe (fityna) i regulacyjne (regulacja ekspresji genów). Uczestniczy w metabolizmie komórkowym bezpośrednio (np. fosforany cukrów) i pośrednio (np. regulacja aktywności enzymów poprzez fosforylację i defosforylację). Bierze także udział w procesach przekazywania informacji genetycznej (składnik kwasów nukleinowych) oraz w magazynowaniu energii (składnik ATP, PPi) (Żebrowska 2007, Ślęzak 2015). Plonotwórcze działanie fosforu szczególnie silnie zaznacza się w okresie budowania systemu korzeniowego oraz tworzenia plonu (Głowacka 2017).

Przeważa opinia, że to fosfor jest głównym czynnikiem limitującym produkcję pierwotną (Adamczyk 2013). Najbardziej typową reakcją na deficyt fosforu jest zahamowanie wzrostu pędu oraz zmniejszenie powierzchni i masy liści, przy jednoczesnej stymulacji wzrostu korzenia. Stosunek suchej masy korzenia do suchej masy pędu może być wyższy u roślin rosnących w warunkach deficytu fosforu. Ponadto, pod wpływem deficytu fosforu, zabarwienie łodyg i liści może zmieniać się na purpurowe lub ciemno-zielone. Purpurowa barwa wynika ze zwiększonej akumulacji antocyjanów. Obniżenie zawartości fosforu w środowisku lub jego brak decydują o morfologii korzeni: zwiększa się masa korzeni i ich długość, zmniejsza się zaś średnica, powstaje więcej korzeni bocznych, wydłużają się włókniki (Ciereszko 2000). Niedobór fosforu ogranicza rozwój roślin, natomiast nadmiar fosforu nie jest szkodliwy, a wręcz przeciwnie sprzyja rozwojowi biomasy (Sapek 2009).

2.3 Formy fosforu w przyrodzie

W wodzie fosfor może występować w postaci związków mineralnych oraz organicznych. Nieorganiczne związki fosforowe można podzielić na ortofosforany oraz fosforany skondensowane (polifosforany, metafosforany) (Hejduk 2011). Mineralne związki fosforu to głównie połączenia z wapniem, których rozpuszczalność maleje ze wzrostem zasadowości oraz fosforany glinu i żelaza. Organiczne związki fosforu występują w żywych organizmach, szczątkach (Gacek 2000). Mogą one występować w stanie rozpuszczonym w postaci zawiesin lub koloidów. Powszechnie uznaje się, że związki fosforu migrują do wód powierzchniowych, głównie w wyniku erozji wodnej, wniesione do rzeki łącznie z zawiesinami (Hejduk 2011). W środowisku wodnym fosfor występuje w postaci fosforanów(V) i jest wykorzystywany w formie rozpuszczonej przez organizmy wodne do budowy własnych komórek (Adamczyk 2013).

W warunkach naturalnych stężenie związków fosforu rozpuszczonych w wodzie rzecznej na ogół nie przekracza 0,02–0,03 mgP/dm³ (Trząski 2010). W zakresie pH spotykanym najczęściej w wodach naturalnych dominuje HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻. Obecnie mogą być również poli- i metafosforany oraz organiczne połączenia fosforu. Poniżej pH = 6 przeważają jony H₂PO₄⁻, przy pH powyżej 6 występują głównie jony HPO₄²⁻, a przy pH powyżej 9 powstają także jony PO₄³⁻ (Dojlido 1995).

Zawartość fosforu w warstwie ornej kształtuje się od 0,01-0,2%, w zależności od rodzaju gleby. Związki fosforu zawarte w glebie wykazują dużą różnorodność pod względem form chemicznych (Potarzycki 2003). Fosfor ulega rozpuszczeniu i przemieszcza się dobrze w środowisku kwaśnym, a w środowisku zasadowym ma tendencję do występowania w formie trwałej, trudno dostępnej dla roślin, jako fosforan wapnia, żelaza czy manganu (Kiryłuk 2011). Rośliny pobierają fosfor z gleby przez korzenie w formie anionów H₂PO₄⁻ i HPO₄²⁻. W przeważającej większości fosfor glebowy występuje w związkach trudno dostępnych dla roślin. Uruchomianie fosforu polega na

przechodzeniu związków trudno dostępnych w związki łatwo przyswajalne dla roślin. Zjawisko odwrotne nazywamy uwstecznianiem fosforu. W glebach użytków rolnych w przemianach tych uczestniczy również fosfor wprowadzony do gleby wraz z nawozami (Korzeniowska i Stanisławska-Głubiak 2011). Parametr, który decyduje o przyswajalności fosforu przez rośliny jest odczyn gleby. W glebach o pH 4,5–7,0 przeważają jony $H_2PO_4^-$. Na glebach o odczynie poniżej 4,5 dochodzi do wiązania się fosforanów z kationami metali 2- i 3-wartościowych (żelaza, glinu i manganu) w trudno rozpuszczalne związki co prowadzi do uwsteczniania fosforu (spadku przyswajalności). W środowisku zasadowym fosfor tworzy trudnodostępne dla roślin fosforany metali: wapnia, magnezu. Z upływem czasu strącone fosforany przybierają formy krystaliczne: waryscyt i strengit, stanowiące fosfor zapasowy. Skutki głodu fosforowego u roślin uprawnych występują tym silniej, im gleba jest mniej zasobna w fosfor oraz bardziej kwaśna. Czynnikiem sprzyjającym silniejszej reakcji roślin na niedobór fosforu w początkowym okresie wegetacji jest wysoki poziom nawożenia azotem. Dlatego skutki głodu występują na glebach ubogich, kwaśnych, nie wapnowanych, nawożonych niskimi dawkami fosforu i w przypadku jednostronnego nawożenia azotem (Senyk 2011).

2.4 Zachowanie się fosforu w środowisku wodnym

W przeciwieństwie do innych pierwiastków – węgla, tlenu, azotu, obieg fosforu tylko w niewielkim stopniu obejmują atmosferę i ogranicza się głównie do ekosystemów wodnych i lądowych. Fosfor w przyrodzie nieożywionej jest pierwiastkiem mało ruchliwym, raz wprowadzony do układu pozostaje w nim. Ruchliwy jest w przyrodzie ożywionej, pobierany aktywnie przez rośliny. Z obumarłych roślin wraca do gleby. Naturalnych warunkach obieg między materią nieożywioną i ożywioną jest zamknięty (Sapek 2009).

Obieg fosforu w zbiorniku wodnym odbywa się w różny sposób, dlatego wyróżniono dwa obiegi fosforu – mały i duży. Mały obieg występuje w czasie stagnacji w górnej warstwie jeziora. Fitoplankton znajdujący się w powierzchniowej warstwie wody pobiera jony fosforanowe i wbudowuje w organizm. Ruchy cyrkulacyjne sprawiają, że organizmy planktonowe nie opadają głębiej. Prowadzi to do rozkładu organicznej formy fosforu z powrotem do jonów fosforanowych, które mogą zostać ponownie przyswojone przez fitoplankton. Cały proces nieustannie trwa.

Jeżeli fosfor przedostanie się do głębszych warstw wody (duży obieg) następuje jego wytrącanie i akumulacja w osadach dennych. Fosfor może sedymentować na dno zbiornika wodnego w postaci obumarłej materii organicznej, jak i związany z jonami glinu, żelaza czy wapnia oraz z zawiesinami mineralnymi. Korzystnymi warunkami dla nadmiernego wzbogacenia się zbiornika wodnego w substancje odżywcze są warunki beztlenowe, w których żelazo trójwartościowe przechodzi do dwuwartościowego. Proces ten skutkuje przejściem fosforu z osadów dennych do wody, ponieważ fosforany żelaza(II) są łatwiej rozpuszczalne. W przypadku przejścia siarczanów znajdujących się w wodzie w siarkowodór, duża część jonów żelaza(II) tworzy nierozpuszczalne związki siarczków w warstwie powierzchniowej osadów dennych, co powoduje wyłączenie żelaza dwuwartościowego ze strącania fosforu. Prowadzi to do powstania metanu, który unosząc się ku górze zbiornika, transportuje znaczne ilości fosforu. Proces ten przyczynia się do gwałtownego przyspieszenia eutrofizacji (Szczepańska 2017). Substancje chemiczne dostające się do wód powierzchniowych mogą pochodzić z wielu źródeł, a ich ładunki są zmienne w czasie i zależą m.in. od: ukształtowania terenu, rodzaju i przepuszczalności gleb, sposobu zagospodarowania zlewni, stosunków wodnych i warunków klimatycznych (Szczękowska 2016).

Rozmieszczenie fosforanów w zbiorniku wodnym jest na ogół odwrotnie proporcjonalne do stężenia tlenu. W epilimnionie fosfor jest szybko zużywany przez fitoplankton, natomiast wobec braku tlenu w hypolimnionie, sole żelazowe kwasu fosforowego ulegają redukcji na łatwiej rozpuszczalne żelazawe. Dzieje się tak w okresie stagnacji letniej. Jesienią podczas cyrkulacji, przy dobrym natlenieniu, wytrąca się z wody prawie cały zapas fosforu i osadza na dnie w postaci nierozpuszczalnego fosforanu żelazowego. Jest to zjawisko występujące cyklicznie w zbiornikach z okresami przemieszania i stagnacji.

Fosfor rozpuszczony w wodzie pochodzi z łądu, jest wymywany z gleby (trudniej od azotu), oraz z rozkładu organizmów. Pierwiastek ten uwalnia się także z połączeń organicznych za pośrednictwem bakterii, oraz znacznie efektywniej w czasie rozkładu (autolizy) obumarłych

organizmów wodnych. W tym ostatnim procesie czynny udział bierze enzym fosfataza, który odczepia fosfor z nukleoproteidów. Jest to proces szybki - po 10 minutach z ciała nieżywych organizmów zaczyna wydzielać się fosfor nieorganiczny. Po 30 minutach od chwili śmierci 12%, a po 24 godzinach 50-60% ogólnej ilości fosforu przechodzi w fosforany. Stąd też tempo cyrkulacji fosforu w wodzie jest szybsze niż azotu (Pliński 1995).

Bakterie tlenowe i względnie tlenowe czerpią energię z rozkładu materii zużywając tlen. Tlen, który znajduje się w wodzie pochodzi z atmosfery oraz z procesu fotosyntezy prowadzonego przez rośliny wodne i ogranicza się tylko do wierzchniej warstwy. Zasoby tlenu do głębszych warstw dostarczane są przez falowanie, cykliczne mieszanie w pionowym profilu zbiornika. Wraz ze wzrostem obciążenia wód związkami biogennymi zwiększa się zapotrzebowanie na tlen. Niedobór tlenu wpływa na skład mikroorganizmów oraz zmienia kierunek i charakter prowadzonych przez nie reakcji biochemicznych. W takich warunkach mikroorganizmy pobierają tlen z utlenionych form związków biogennych, m.in. azotanów, fosforanów, siarczanów czy węglanów, zakumulowanych i związanych w osadzie dennym, co prowadzi do uwolnienia jonów tych związków do toni wodnej. Anoksja powoduje zmiany potencjału redoks i ogranicza możliwość wiązania fosforu w warstwie osadu. Jeziora anoksyjne posiadają niższy potencjał wiązania fosforu niż jeziora dobrze natlenione (WCI Technologie).

Zwykle w wodzie morskiej i w słodkiej fosforu jest mało. Stosunek P:N kształtuje się na ogół jak 1:10. W Morzu Północnym w warstwach powierzchniowych notuje się przeciętnie około 20 mg fosforu w m³. Wraz z głębokością zawartość stopniowo rośnie. W jeziorach zawartość fosforu jest dość zróżnicowana. Na przebadanych 494 jeziorach w stanie Wisconsin (USA) w 20% jezior stwierdzono ślady fosforu lub jego brak, w 40% - 2-3 mg/m³, w 18% - 4 mg/m³, a w 6% - 6-7 mg w m³ wody. Dotyczy to warstwy powierzchniowej w okresie stagnacji letniej. W jeziorach Pojezierza Bałtyckiego stosunki są podobne. Latem w epilimnionie zawartość fosforu wynosi przeciętnie 0-4 mg/m³, zaś w hypolimnionie 15-30 mg/m³. Natomiast podczas cyrkulacji zawartość jest wyrównana - wiosną 9-10 mg/m³, jesienią 6-8 mg/m³. W jeziorach meromiktycznych w monimolimnionie dochodzi do 800 mg/m³. Wahaniami sezonowe zawartości fosforu mają podobny przebieg jak azotu i uderzająca jest zależność między rozwojem fitoplanktonu a zasobami fosforu (Pliński 1995).

Fosfor w formie jonów fosforanowych jest wysoce biodostępny i stanowi podstawowe źródło nutrientów dla fitoplanktonu – glonów i sinic – dlatego uwolnienie znacznego ładunku fosforanów skutkuje nadmiernym, intensywnym wzrostem i rozwojem tych organizmów, czyli tzw. zakwitami (WCI Technologie).

W okresie letnim fosforany rozpuszczalne są pobierane w znaczącej ilości przez intensywnie namnażający się fitoplankton, który z kolei obumiera powodując sedymentację fosforu. Dlatego też stężenie tego pierwiastka latem jest najniższe, a zimą gdy ustają procesy biologiczne- najwyższe (Bezák-Mazur 2013). Dlatego obserwuje się sezonową zmienność w występowaniu fosforu w wodach powierzchniowych. Dobrym przykładem jest Zalew Wiślany. Badania zawartości jonów fosforanowych zostały przeprowadzone w latach 2004-2015. Maksymalne stężenia notowane były zimą i wczesną wiosną, przed rozpoczęciem wegetacji. W Zalewie Wiślanym po zejściu pokrywy lodowej niemal natychmiast rozpoczyna się wiosenny zakwit fitoplanktonu. Bardzo często, już w trakcie badań kwietniowych, notowane były niskie stężenia biogenów (Kopiec 2016).

Dobowe fluktuacje w występowaniu fosforu w wodach powierzchniowych zostały pokazane na jeziorze Gubisz. Około godziny 20:00 w ciągu 3 kolejnych dób stężenia rozpuszczonych fosforanów w wodzie wykazywały zbliżoną wartość stężenia (200 mg/dm³). W porannych godzinach zaobserwowano wzrost stężenia fosforanów, po którym następował spadek około godziny 16:00. Analizując zgromadzone dane, zauważono powtarzającą się właściwość fluktuacji czasowych stężenia jonów fosforanowych. Fluktuacje te wykazują często charakter cykliczny (Antonowicz 2014).

2.5 Rozpraszanie fosforu w środowisku

Wody występujące w środowisku poddawane są bezpośredniemu lub pośredniemu wpływem człowieka, która powoduje pogorszenie ich stanu ilościowego i jakościowego. Przyczyną zanieczyszczenia wód, które jest zjawiskiem powszechnym mogą być różnego rodzaju substancje

znajdujące się w wodzie pochodzące ze źródeł naturalnych lub sztucznych. Najbardziej podatne na zanieczyszczenie są wody powierzchniowe, dużo mniej wody podziemne, których stopień antropogenicznego zagrożenia zależy od głębokości ich występowania. Sztuczne źródła zanieczyszczeń wód można podzielić na źródła punktowe, obszarowe i liniowe. Do punktowych źródeł zanieczyszczeń zalicza się oczyszczalnie ścieków komunalnych, oczyszczalnie ścieków przemysłowych, składowiska odpadów oraz magazyny substancji niebezpiecznych (Rybak 2010). Zanieczyszczenia obszarowe pochodzą głównie z sektora rolniczego. Do zanieczyszczeń rolniczych zaliczamy pestycydy, substancje ropopochodne i związki biogenne zawarte w nawozach (Kalda 2017). Zanieczyszczenia liniowe (pasmowe), są to zanieczyszczenia które występują głównie wzdłuż szlaków komunikacyjnych (Rakowska 2012).

Duże znaczenie w zasilaniu wód powierzchniowych w fosfor mają ścieki bytowe lub przemysłowe (Gacek 2000). Ścieki, które są nieoczyszczone i zostają wprowadzone do wód płynących, stojących czy do gruntu stanowią poważne zagrożenie dla środowiska naturalnego. Ścieki bytowe to mieszanina wody z substancjami organicznymi i nieorganicznymi. Substancje w ściekach bytowych występują w postaci stałej i rozpuszczonej oraz w różnym stopniu zdyspergowanych – od dużych cząstek do zawiesin koloidalnych. Do składników ścieków bytowych zaliczamy: fekalia ludzkie, odpadki żywności, mydła, środki piorące i czyszczące, papier, szmaty, żużel i popiół (Ślizowski 2008). Ilość fosforu w surowych ściekach bytowych może być różna i wahać się w granicach od 10 do 25 g P/m³ (Jóźwiakowski 2006).

Opad atmosferyczny może być również istotnym obszarowym źródłem zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Wyniki badań zbiornika zaporowego w Goczałkowicach pokazują, że udział fosforu z opadów wynosi 15% całkowitego obciążenia tego zbiornika. Ważnym elementem wpływającym na poziom zanieczyszczenia wód na danym terenie jest również natężenie deszczu, które ma wpływ na spływy obszarowe z terenu zlewni. Podczas jednej nawałnicy może być wymyte z gleb nawet 30% rocznego ładunku biogenów (Dąbrowska 2008).

Innym jeziorem, które zostało przebadane pod kątem opadów atmosferycznych jest jezioro Dobra. Wyniki, które uzyskano pokazały, że miesięcznie z opadem dostarczone zostało nawet 1,5 kg P-PO₄. Uwzględniając kryterium Vollenweidera o rocznej wielkości ładunków fosforu, które dla tego jeziora wynoszą 0,7 (dopuszczalny) i 1,3 (niebezpieczny) kg·P/ha potwierdzono, że roczna suma dostarczanego fosforu z opadu atmosferycznego do jeziora stanowi około 50% dopuszczalnego ładunku. Stwierdzono, że ten sposób pionowej obszarowej dostawy fosforu, jest istotnym elementem wpływającym na jakość wody jeziora Dobra (Jarosiewicz 2012).

Niekontrolowane rozpraszanie fosforu z rolnictwa do wód powierzchniowych jest dużym problemem dla środowiska (Burzyńska 2015). Podstawowym odbiorcą fosforu z wydobywanych surowców geologicznych jest rolnictwo, do którego trafia ponad 90% urobku przetwarzanego na nawozy mineralne (Sapek 2008). Fosforyty i apatyty, które wykorzystuje się do produkcji nawozów, mogą mieć podwyższone zawartości niektórych metali ciężkich (np. kadmu). Skutkuje to zwiększona ilością pobierania przez rośliny łatwo dostępnych form metali ciężkich, co prowadzi do skażenia produktu końcowego (Głodowska 2018). Nawożenie fosforem jest konieczne dla utrzymywania na wysokim poziomie żyzności gleby zapewniającej uzyskiwanie wysokich plonów roślin i dobrej jakości produktów (Tujaka 2009). W ostatnim czasie pojawił się nowy model rolnictwa wykorzystujący wysoce przemysłowe metody produkcji, którą nazywa się „high-techagriculture”. W tym systemie produkcyjnym wykorzystuje się intensywne nawożenie, chemiczne środki ochrony roślin i mikroelektronikę (dozowanie wody, nawozów) (Głodowska 2018). Ograniczenie zużycia nawozów fosforowych jest bardzo trudne, ponieważ nawet ponad 90% fosforu, który znajduje się w glebie występuje w formie organicznej i nie jest bezpośrednio dostępny dla roślin (Zboińska 2016). W Polsce zawartość przyswajalnego fosforu w glebie jest mała, aż 38% gleb posiada niską jego zawartość (Jadczyżyn 2014).

Wysycenie pojemności gleby fosforem ułatwia jego bezpośrednie wymywanie z gleby (Sapek 2009). W badaniach, które prowadzono przez wiele lat stwierdzono, że 1-5% fosforu wprowadzonego do gleby z nawozami mineralnymi zostaje wypłukane do okolicznych wód (Lossow i Gawrońska 2000). Formy fosforu, które występują w wodzie są podobne do występujących w środowisku glebowym (Gacek 2000). Źródłem fosforu może być nieodpowiednie przechowywanie

obornika czy gnojówki. Obornik z reguły składa się na gruncie, natomiast gnojówkę często w nieszczelnych zbiornikach. Nieodpowiednie przechowywanie odchodów zwierzęcych w okresach opadowych i roztopowych migrację fosforu do wód gruntowych (Korybut 2008).

Źródłem biogenów może być również osad denny. Zdeponowane w osadach związki uwalniane są w procesie dyfuzji, zwłaszcza w warunkach beztlenowych istnieje wymiana substancji pomiędzy osadami a wodą. Zmiana równowagi chemicznej (zawartości tlenu, pH) może spowodować przedostanie się dużej ilości biogenów z głębszych warstw osadów. Zgromadzone w osadach jony fosforanowe w warunkach tlenowych tworzą trudno rozpuszczalne fosforany żelazowe, a w warunkach beztlenowych zredukowane jony żelazawe tworzą łatwo rozpuszczalne fosforany żelazawe, które w dużych ilościach przechodzą do wód (Dąbrowska 2008).

Źródłami rozproszenia fosforu jest jego nadmierne nagromadzenie w glebach, w tym również użytków zielonych, a zwłaszcza pastwisk. Opad atmosferyczny i zawarty w nim ładunek fosforu jest dodatkowym źródłem wzbogacania gleb w ten składnik. Obecnie nie bez znaczenia staje się wzbogacanie gleby w fosfor wprowadzany do niej w postaci różnego rodzaju odpadów, jak i przemysłowej oraz ścieków i osadów (Sapek 2014). Efektem nadmiernego obciążenia wód jest ich zanieczyszczenie oraz ograniczenie możliwości ich użytkowania (Dąbrowska 2008).

3. Podsumowanie

Fosfor jest jednym z pierwiastków, dzięki któremu możliwe jest życie. Wchodzi on w skład kwasów nukleinowych, dzięki niemu możliwy jest prawidłowy wzrost i rozwój rośliny. Poprzez postępujący rozwój demograficzny i towarzyszący mu wzrost produkcji roślinnej i zwierzęcej oraz współczesny styl życia dochodzi do nadmiernego rozpraszania fosforu w środowisku. Obieg fosforu ogranicza się głównie do ekosystemów lądowych i wodnych przyczyniając się do przyspieszonej eutrofizacji tych drugich. Dostawa fosforu do wód powierzchniowych jest naturalnym i nieuniknionym procesem, który obecnie jest intensyfikowany poprzez działalność antropogeniczną. W Polsce przeważająca ilość związków fosforu migrującego do wód powierzchniowych i gruntowych pochodzi z rolnictwa. Fosfor w wodach powierzchniowych pochodzi głównie ze ścieków, spływów powierzchniowych, opadów atmosferycznych, ługowania i erozji gleb. Nie bez znaczenia jest wzbogacanie gleby w fosfor wprowadzany do niej w postaci różnego rodzaju odpadów w postaci ścieków i osadów ściekowych.

Źródła fosforu są nieodnawialne, co czyni fosforyty i apatyty surowcem krytycznym dla światowych gospodarek. Wiele badań potwierdza, że w niedługim czasie zasoby fosforu zostaną wyczerpane. Należy poszukiwać alternatywnych źródeł fosforu, aby ograniczyć te konwencjonalne, co w przyszłości pozwoli na utrzymanie produkcji rolniczej na odpowiednim poziomie. Środowisko naturalne stwarza wiele możliwości odzysku fosforu, warto zwrócić uwagę na recykling rozprzaskanego w środowisku tego pierwiastka np. ze ścieków komunalnych lub przemysłu rolnopozyskowego.

4. Literatura

- Adamczyk W (2013) Wpływ składników biogenych na jakość i eutrofizację powierzchniowych wód płynących, stanowiących źródło wody pitnej Krakowa. *ŻYWNOŚĆ. Nauka. Technologia. Jakość* 6(91): 175 – 190
- Antonowicz J (2014) Dobowe fluktuacje substancji biogenicznych i chlorofilu w ekotonie: hydrosfera – atmosfera jeziora lobeliowego. *Proceedings of ECOpole* 8(2): 465-470
- Bezak-Mazur E Stoińska R, (2013) The importance of phosphorus in the environment- review article. *Archives of Waste Management and Environmental Protection* 15(3):33-42
- Burzyńska I (2015) Zmiany stężeń fosforanów w wodach rolniczej zlewni rzeki Raszynki. *Polish Journal of Agronomy* 23 24–30
- Ciereszko I (2000) Wzrost i metabolizm roślin w warunkach deficytu fosforu. *Kosmos Problemy Nauk Biologicznych*. 1-2(246-247): 179-189
- Dąbrowska J (2008) Ocena zawartości związków azotu i fosforu w wodach rzeki Trzemny. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich* 7: 57-68

- Dąbrowska J (2008) Wpływ czynników naturalnych, antropogenicznych i technicznych na jakość wody w zbiorniku Gołuchów. *Współczesne problemy inżynierii środowiska* 6:9-60
- Dojlido JR (1995) „Chemia wód powierzchniowych”, Wydawnictwo Ekonomia i Środowisko, Białystok
- Eric T, Paul LG (2010) Peak phosphorus – Implications for soil productivity and global food security 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World 1 – 6 August 2010, Brisbane, Australia; 27-30
- Gacek T (2000) Czynniki dostawy fosforu do wód powierzchniowych na pogórzach karpaccim. *Instytut Geografii UJ*. 65-82
- Gert B, Caldwell I, Rosemarin A (2009) Peak phosphorus 15
- Głodowska M, Gałązka A (2018) Intensyfikacja rolnictwa a środowisko naturalne. *Zeszyty Problemowe Postępów Nauk Rolniczych* 592: 3-13
- Głowacka A (2017) Regulacja zachwaszczenia i sposób uprawy a dostępność fosforu dla roślin uprawnych. *Polish Journal of Agronomy* 28: 3–11
- Hejduk L (2011) Relacje między wybranymi formami fosforu a rumowiskiem unoszonym w rzece Zagożdżonca. *Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 54: 311–320
- Ilnicki P (2004) *Polskie rolnictwo a ochrona środowiska*. Wyd. I. Poznań. AR. ISBN 83-7160-369-X ss. 485
- Jadczyzsyn J, Mroczkowski W, Gosek S, (2014) Erozyjne straty fosforu w doświadczeniu modelowym. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 17(1): 89-103
- Jarosiewicz A (2012) Opad atmosferyczny jako źródło substancji biogenicznych – na przykładzie jeziora Dobra. *Inżynieria Ekologiczna* 29: 48-56
- Jeziarska M (2008) Zagrożenia dla gospodarki rybackiej wynikające z postępującej eutrofizacji śródlądowych wód powierzchniowych. *Użytkownik Rybacki – Nowa Rzeczywistość* 70-77
- Jóźwiakowski K (2006) Próba zwiększenia skuteczności usuwania fosforu w modelu oczyszczalni ścieków. *Inżynieria Rolnicza* 5: 249-256
- Kalda G, Kwasniak K, Sokolan J (2017) Analiza źródeł zanieczyszczenia miasta Rzeszowa. *Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury* 64(4/17); 167-180
- Kiryłuk A (2011) Wpływ rolnictwa na stężenie fosforu ogólnego w wodach powierzchniowych zlewni rzeki śliny. *Inżynieria Ekologiczna* 26: 122-132
- Klaczyński E (2015) Fosfor w środowisku, jego znaczenie i możliwości odzysku z osadów ściekowych. *Forum Eksploatatora* 6(81): 35-41
- Korybut T (2008) Zanieczyszczenie wód gruntowych NH₄⁺, NO₃⁻, PO₄³⁻ i K⁺ w pobliżu miejsc składowania nawozów naturalnych. *Acta Agrophysica* 11(2), 527-538
- Korzeniowska J (2011) Czy światu grozi brak fosforu do produkcji nawozów? *Nasza Rola Więcej z Pola* 2:13-14
- Korzeniowska J, Stanisławska-Głubiak E (2011) Nowe trendy w wykorzystaniu fosforytów w rolnictwie. *Postępy Nauk Rolniczych* 3: 57–66
- Li B, Bicknell KB, Renwick A (2019) Peak phosphorus, demand trends and implications for the sustainable management of phosphorus in China. *Resources, Conservation and Recycling* 146: 316-328
- Lossow K, Gawrońska H (2000) Ochrona zbiorników wodnych. *Przegląd Kom.* 9, 92-93
- Łukawska M (2014) Analiza specyjalna fosforu w osadach ściekowych po termicznym spalaniu. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 17(3): 433-439
- Mitsch, WJ, Gosselink JG (2015) *Wetlands*, 5th edition. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA
- Ostrowska M (2016) Analiza porównawcza zespołów glonów w zbiorniku Turawa. *Wybrane zagadnienia Rolnictwa i ekologii* 149-162
- Pliński M (1995) Azot i fosfor. *Hydrobiologia – podstawy*. Wyd Ocean. Sopot,
- Potarzycki J (2003) Fosfor w glebie. *Journal of Elementology* 8(3);19-32
- Rakowska J, Porycka B (2012) Ocena efektywności stosowania zanieczyszczonych wód powierzchniowych w akcjach gaśniczych. *Państwowy Instytut Badawczy* 8-13

- Rybak T (2010) Źródła zanieczyszczeń wód powierzchniowych. Raport o stanie środowiska w 2010r 34-78
- Sapek A (2009) Fosfor w łańcuchu pokarmowym człowieka a środowisko w Polsce. Inżynieria Ekologiczna 21: 62-72
- Sapek A (2008) Nawożenie fosforem a jego skutki w środowisku. Woda -Środowisko -Obszary Wiejskie 8(2):127-137
- Sapek B (2014) Nagromadzenie i uwalnianie fosforu w glebach – źródła, procesy, przyczyny. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie 14 (I–III): 45
- Senyk M (2011) Pobieranie zgodne z potrzebami. Nawożenie roślin rolniczych fosforem i potasem. Arotechnika 12: 38-39
- Smol M, Kulczycka J (2018) Możliwości wykorzystania odpadów jako źródła surowców krytycznych w sektorze nawozowym - wdrażanie założeń gospodarki o obiegu zamkniętym (GOZ) na przykładzie fosforu. Mikrozanieczyszczenia w ściekach, odpadach i środowisku 331-348
- Szczepańska D (2017) Ocena stopnia eutrofizacji Jeziora Dobczyckiego na podstawie pomiaru stężenia fosforanów w wodzie zbiornika. Analit 4: 64-71
- Szczykowska J (2016) Zanieczyszczenia fosforem jako bariera jakości wód zbiorników małej retencji na Podlasiu. Inżynieria Ekologiczna 48: 202-207
- Ślązak E (2015) Możliwości odzysku fosforu z osadów ściekowych. Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych 22:45-55
- Ślizowski R (2008) Skuteczność zmniejszenia zanieczyszczeń ścieków w oczyszczalni „Kujawy”. Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich 2: 195-204
- Trząski L (2010) Zanieczyszczenie fosforem: bariera dla poprawy stanu ekologicznego rzek na górnym Śląsku. Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko 3:61-74
- Tujaka A, Gosek S (2009) Wykorzystanie fosforu w zależności od wielkości dawki i formy nawozu fosforowego. Fragm. Agronom. 26(2): 158–164
- Villalbai in (2008) Global phosphorus flows in the industrial economy from a production perspective
- WCI Technologie (2018) Kontrola przemian fosforu a ograniczenie zakwitów glonów i sinic
- Zarzycki R (2007) Globalne biogeochemiczne cykle: węgla, siarki, azotu I fosforu. Wprowadzenie do inżynierii i ochrony środowiska, wyd. PWN ;93-95
- Zboińska M (2016) Wybrane aspekty adaptacji roślin do warunków niedoboru fosforu w środowisku glebowym. Kosmos Problemy Nauk Biologicznych 65(312): 419–431
- Żebrowska E (2007) Pobieranie i transport fosforanów w komórkach roślin. Postępy Biologii Komórki 34(2): 283-298
- Strony internetowe:
- Broszura1:
http://www.gios.gov.pl/images/dokumenty/pms/raporty/KUJAWSKO_POMORSKIE.pdf
http://www.potopk.com.pl/Full_text/2008_full/2007_2_09.pdf
https://www.wv.wios.olsztyn.pl/fileadmin/user_upload/monitoring/ZALEW_WISLANY/2017_Jakosc_wod_Zalewu_komunikat.pdf