

Słowa kluczowe: osad ściekowy, kompostowanie, wermikompostowanie, mobilność Cu

Barbara PATORCZYK-PYTLIK*, Krzysztof GEDIGA*

Część I. WYKORZYSTANIE METODY BCR DO OCENY PRZEMIAN FORM MIEDZI W OSADZIE ŚCIEKOWYM KOMPOSTOWANYM RÓŻNYMI METODAMI

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu kompostowania oraz wermikompostowania samego osadu ściekowego oraz osadu z 20% dodatkiem węgla brunatnego na zmiany formy chemicznej miedzi obecnej w tych materiałach organicznych. W ciągu 12 miesięcy prowadzenia badań 6-krotnie pobierano próbki do analiz. Do oceny przemian form miedzi wykorzystano metodę BCR. Stwierdzono, że zastosowane metody kompostowania różnicowały zarówno całkowitą zawartość Cu, jak i udział oznaczanych frakcji tego metalu w jego puli. W osadzie wyjściowym oraz w przygotowanych na jego bazie kompostach od 51 do 73% Cu związane było w formie rezydualnej (F4), a w dalszej kolejności we frakcji podatnej na redukcję (F2). We wszystkich badanych kompostach w czasie nastąpił wzrost udziału formy Cu rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (F1) i związanej z materią organiczną (F3), spadek natomiast formy podatnej na redukcję (F3) oraz rezydualnej (F4). Największy wzrost udziału F1 i F3 nastąpił w wyniku kompostowania i wermikompostowania mieszaniny osadu i węgla brunatnego, a najmniejszy przy kompostowaniu samego osadu.

1. WSTĘP

Ilość wytwarzanych w Polsce ścieków w ostatnich latach zwiększyła się niewielkim stopniu. Nastąpił natomiast bardzo wyraźny wzrost ilości ścieków poddawanych oczyszczaniu. Prowadzi to do wzrostu masy osadów ściekowych, które należy zagospodarować. Wg szacunków w 2010 roku wytworzone zostanie 612,8 tys. Mg s.m., a w 2018 roku 706,6 tys. Mg s.m.[14]. Ujemny bilans materii organicznej stwierdzany w ostatnich latach w naszych glebach powoduje, że wykorzystanie osadów ściekowych jako źródła materii organicznej, nabiera dużego znaczenia. Zgodnie z obowiązującymi przepisami [11] całkowita zawartość metali ciężkich jest wystarczającym kryterium pozwalającym na ich rolnicze zagospodarowanie. Jednak pełna ocena oddziaływania na środowisko jest możliwa dopiero na podstawie określenia formy chemicznej w jakiej Cu występuje w osadzie.

* Katedra Żywności Roślin, Uniwersytet Przyrodniczy we Wrocławiu ul Grunwaldzka 53, 50-357 Wrocław, pytluk@ozi.ar.wroc.pl

Świeże osady ściekowe wykazują mazistą postać oraz niekorzystny skład chemiczny. Jedną z metod poprawy tych właściwości jest ich kompostowanie z dodatkiem materiałów organicznych np. z węglem brunatnym [13] oraz przetwarzanie z udziałem dżdżownicy kalifornijskiej [4]. Proces ten prowadzi równocześnie do zmiany formy chemicznej występujących w osadzie metali, w tym również miedzi [1,12].

Celem przeprowadzonych badań była ocena wpływu 4 metod kompostowania osadu ściekowego oraz czasu prowadzenia tego procesu na przemiany form miedzi obecnych w tym materiale.

2. MATERIAŁ I METODY

Materiałem użytym w badaniach był wtórny osad ściekowy pobrany z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków komunalnych w Kluczborku. Osad ten oraz przygotowaną na jego bazie mieszaninę z węglem brunatnym poddano procesowi kompostowania (komposty I i III) oraz wermikompostowania (komposty II i IV). Przygotowując komposty II i IV do 80 kg osadu ściekowego, o zawartości 16,4% s.m., dodano 20 kg węgla brunatnego (95% s.m.). Do kompostów II i IV zostały wprowadzone dżdżownice kalifornijskie *Eisenia fetida Sav.* Kompostowanie prowadzono w pojemnikach polietylenowych o pojemności 100 dm³, w warunkach naturalnych (pod zadaszeniem), przez okres 12 miesięcy. Wilgotność masy była utrzymywana na poziomie 60–70% pojemności wodnej. W celu zapewnienia optymalnych warunków powietrzno-wodnych co 14 dni komposty były mieszane. Próbkę do badań (o masie około 1 kg) pobierano w 2004 roku: 10.05 (termin 1), 10.07 (termin 2), 10.09 (termin 3), 10.11 (termin 4), a w 2005 roku: 10.03 (termin 5) i 10.05 (termin 6). W pobranych próbkach określono: wilgotność metodą suszarkową, pH (KCl) potencjometrycznie, zawartość C-organicznej metodą Tiurina, N og. metodą Kiejdahla, całkowitą zawartość Cu po mineralizacji z wodą królewską metodą AAS. Do oceny form miedzi w czasie kompostowania zastosowano metodę BCR [8]. Ta 3-etapowa uproszczona metoda polega na działaniu kolejno na tą samą próbkę osadu:

odczynnik	Oznaczana frakcja	
0,11 mol CH ₃ COOH	wymienna, rozpuszczalna w środowisku kwaśnym	F1
0,5 mol NH ₂ OH-HCl	podatna na redukcję- związana z Fe i Mn	F2
CH ₃ COONH ₄ o pH 2	utlenialna – Cu związana z materią organiczną	F3
HNO ₃ +HCl 3:1	rezydualna	F4

Kolejne ekstrakty oddzielane były od fazy stałej na drodze wirowania, a stała pozostałość, po przemyciu wodą destylowaną i odwirowaniu, poddawana była dalszemu etapowi ekstrakcji.

3. WYNIKI BADAŃ

Wykorzystany do badań komunalny osad ściekowy wykazywał odczyn kwaśny, niską zawartość węgla organicznego oraz wysoką azotu (tab. 1, rys. 1). Były to zawartości mieszczące się w przedziale podawanym dla polskich osadach [6]. Pełną charakterystykę użytych materiałów podano we wcześniejszej pracy [7]. Dodatek węgla brunatnego do osadu spowodował zwiększenie zawartości C-organicznego, a spadek ilości azotu. Podobne zależności wykazali Symanowicz i Kalembasa [13]. Obliczona dla osadu wartość stosunku C:N na poziomie 4,4, w odniesieniu do kryteriów podawanych przez Smitha [12], pozwala na zakwalifikowanie go do grupy materiałów zawierających połączenia azotu łatwo ulegające mineralizacji. Zależność ta znalazła potwierdzenie w przeprowadzonych badaniach.

Tab. 1. Zmiany pH oraz stosunku C:N w wyniku kompostowania

Materiał	termin	pH	C:N
		KCl	
Kompost I osad ściekowy	1	6,4	4,4
	6	5,4	4,8
Kompost II osad wermikompostowany	1	5,7	6,3
	6	5,2	11,3
Kompost III osad + węgiel brunatny	1	6,2	9,1
	6	5,0	10,7
Kompost IV osad + węgiel wermikompostowany	1	6,3	9,6
	6	5,0	12,2

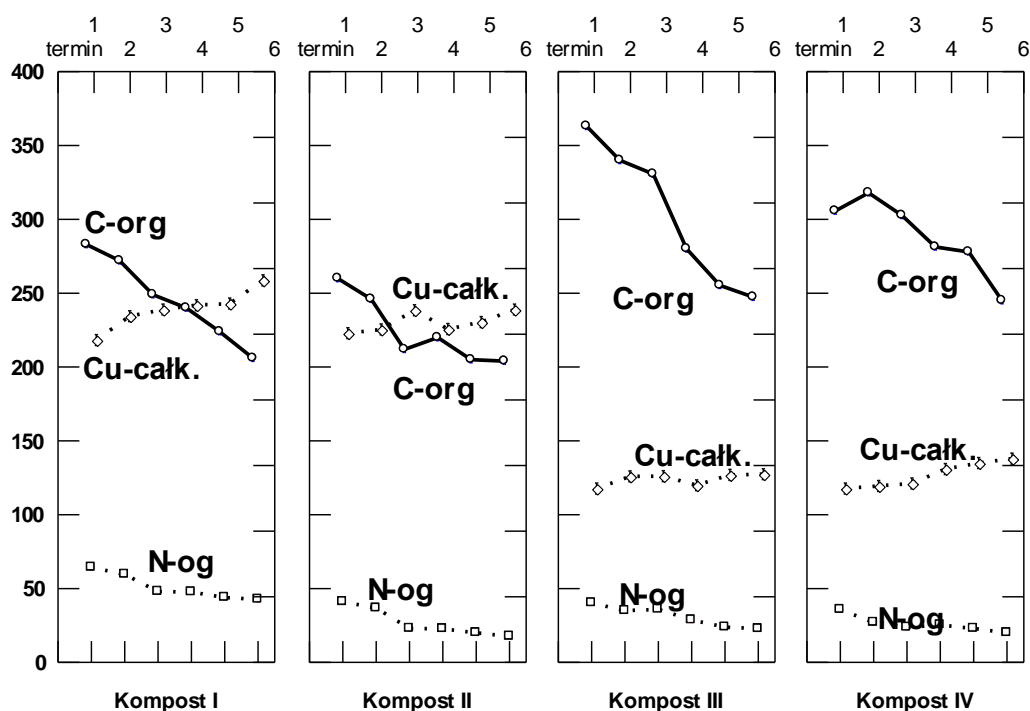
Znaczna intensywność zachodzenia procesów mineralizacji w kompostach w ciągu 12 miesięcy doprowadziła do znacznego spadku zawartości azotu (o 33–56%) oraz w mniejszym stopniu węgla organicznego (spadek o 20–32%) (rys. 1).

Z wyjątkiem kompostu I, stwierdzone różnice w ubytku ilości C i N spowodowały rozszerzenie wartości stosunku pomiędzy tymi składnikami (tab. 1). Największy wpływ na wielkość tego parametru miało wermikompostowanie osadu (II), a najmniejszy kompostowanie samego osadu (I). Zbliżone zależności podaje Hury [4].

Całkowita zawartość Cu (rys. 1) w osadzie wyjściowym kształtowała się na poziomie $218 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m., a więc znacznie poniżej ilości dopuszczalnej, wg Rozporządzeń: Ministra Środowiska - w sprawie komunalnych osadów ściekowych [11] oraz Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi - w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu [10].

Proces mineralizacji prowadzący do ubytku materii organicznej powodował wzrost zawartości miedzi we wszystkich kompostowanych materiałach, z tym, że wielkość tego wzrostu uwarunkowana była czasem oraz zastosowaną metodą kompostowania. Po 12 miesiącach w największym stopniu (o 19%) zwiększyła się ilość tego metalu w wyniku kompostowania samego osadu, a w najmniejszym (o 7%) w następstwie jego wermikompostowania oraz kompostowania osadu z węglem brunatnym.

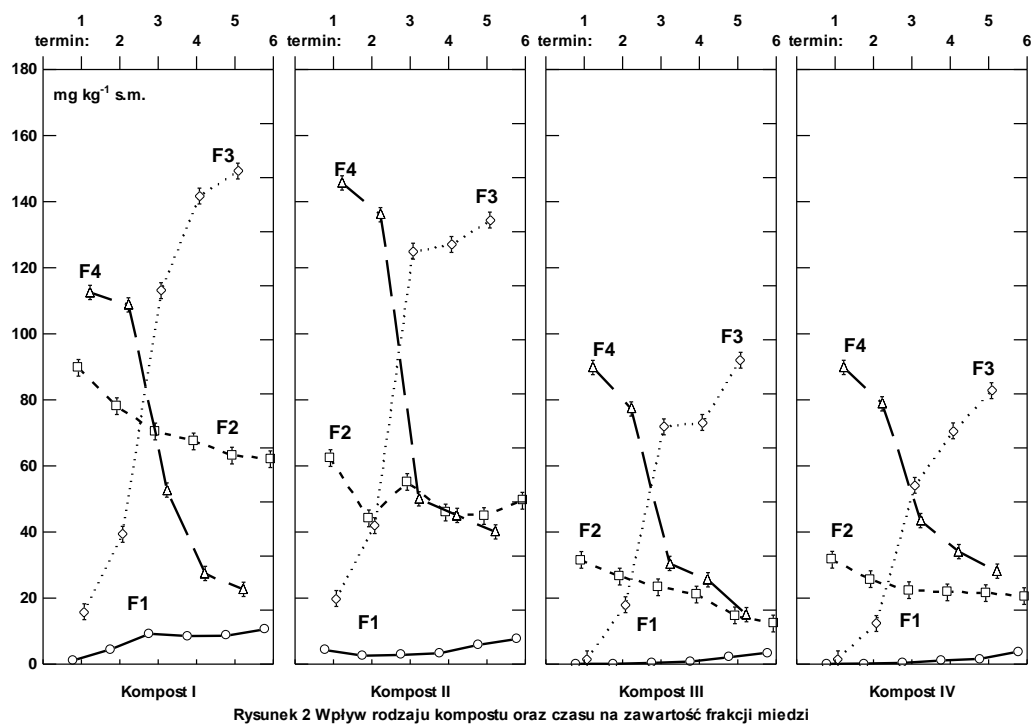
Różna całkowita zawartość Cu w użytych do badań materiałach (rys. 1) powoduje, że wskaźnikiem lepiej obrazującym kierunek przemian niż zawartość bezwzględna (rys. 2), będzie procentowy udział danej frakcji w ogólnej puli tego metalu w kompoście (rys. 3).

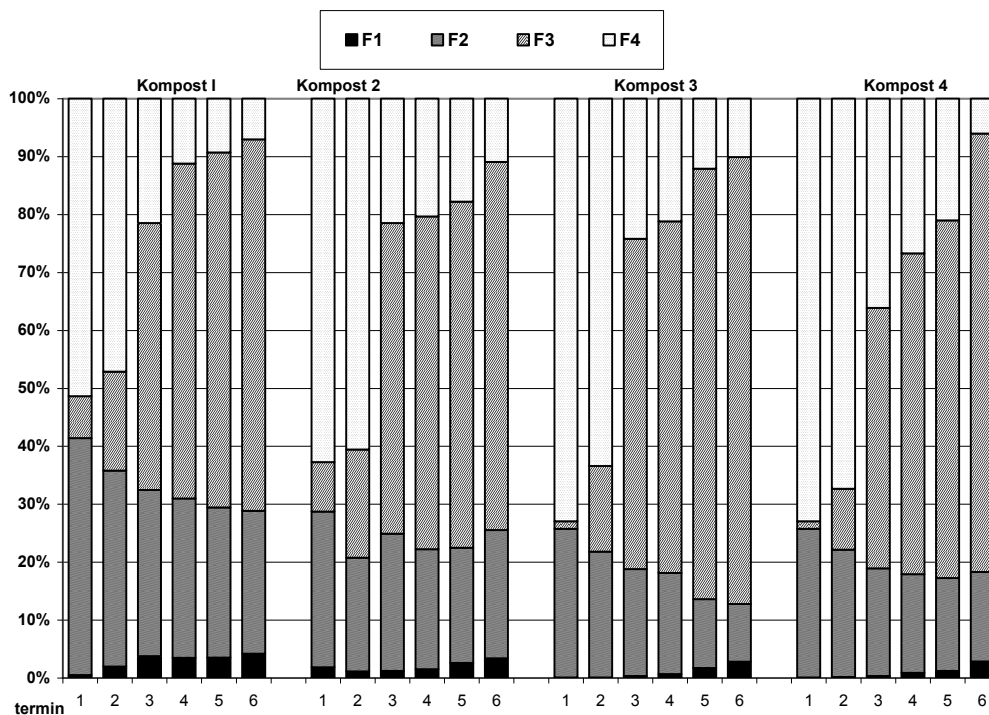


Rysunek 1 Wpływ rodzaju kompostu oraz czasu na zawartość C-org., N-og¹ i Cu-całk. mg k¹ s.m.

Analiza specjacyjna Cu (rys. 3) wykazała, że zarówno w osadzie wyjściowym, jak i w przygotowanych na jego bazie kompostach od 51 do 73% puli tego metalu związane było w formie rezydualnej (F4), a w dalszej kolejności we frakcji podatnej na redukcję (F2). Udział formy wymiennej, rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (F1) był bardzo niski i wahał się od 0,08% (osad + węgiel brunatny kompostowany i wermikompostowany) do 1,84% w osadzie kompostowanym. Wysoki udział Cu związanej we frakcji rezydualnej stwierdzili również inni autorzy [5,9]. Natomiast w osadach badanych przez Gondka i Kopia [2] 78–87% całkowitej zawartości Cu (oznaczonej wg. metody Tessiera) było związane z materią organiczną. Miedź należy do pierwiastków wykazujących silne powinowactwo do materii organicznej, z tym, że rodzaj tworzących się kompleksów zależy od rodzaju występujących połączeń. Wysokocząsteczkowe frakcje organiczne przyczyniają się do unieruchamiania, a połączenia niskocząsteczkowe tj. kwasy organiczne, polisacharydy, aminokwasy,

polifenole i in. będą sprzyjały tworzeniu się połączeń łatwo rozpuszczalnych. Smith [12] podaje, że świeże osady ściekowe zawierają znaczne ilości rozpuszczalnej materii organicznej, co może przyczyniać się do uruchamiania Cu obecnej w tym materiale.





Rysunek 3 Wpływ rodzaju kompostu oraz czasu na udział frakcji miedzi

Procesy zachodzące w kompostowanych przez 12 miesięcy materiałach różnicowały udział badanych form miedzi. We wszystkich badanych kompostach w czasie nastąpił wzrost udziału Cu rozpuszczalnej w środowisku kwaśnym (F1) i związanej z materią organiczną (F3), spadek natomiast formy podatnej na redukcję (F2) oraz rezydualnej (F4). W największym stopniu do wzrostu udziału frakcji F1 i F3 w ogólnej puli Cu przyczyniło się kompostowanie i wermikompostowanie mieszaniny osadu i węgla brunatnego, a w najmniejszym kompostowanie samego osadu.

Greenway i Song [3] wykorzystując do oceny przemian form miedzi metodę BCR wykazali, że w po 162 dniach kompostowania dominującą formą w osadzie była forma Cu związana z materią organiczną (F3), co autorzy wiążą z tworzeniem się kompleksowych połączeń ligandowych w wyniku zachodzącej humifikacji. Stwierdzony w badaniach wzrost w czasie udziału frakcji F1 wynika między innymi ze wzrostu stopnia zakwaszenia kompostowanej masy (tab. 1).

4. WNIOSKI

1. Przemiany jakim ulegała Cu w ciągu 12 miesięcy uwarunkowane były zastosowaną metodą kompostowania. Całkowita zawartość miedzi

- w największym stopniu zwiększyła się w wyniku kompostowania samego osadu, a w najmniejszym po wermikompostowaniu tego materiału.
2. Wermikompostowanie osadu ograniczyło udział frakcji F1,F2 oraz zwiększyło ilość frakcji rezydualnej (F4) w porównaniu do osadu kompostowanego.
 3. Dodatek do osadu węgla brunatnego i poddanie tego materiału kompostowaniu oraz wermikompostowania sprzyja wiązaniu Cu w połączenia z materią organiczną.

LITERATURA

- [1] Bacon J., Davidson Ch.M. 2008. *Is there a future for sequential chemical extraction?*. Analyst 133:25-46.
- [2] Gondek K., Kopeć M. 2006. *Heavy metal Winding by organic substance in sewage sludge of various origin*. EJPAU, 9,3:1-13.
- [3] Greenway G., Song Q. 2002. *Heavy metal speciation in the composting process*. J. Environ. Monit.4:300-305.
- [4] Hury G. 2004. *Wpływ rodzaju dodatków organicznych do osadu ściekowego na skład chemiczny kompostu i wermikompostu*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 498:81-86.
- [5] Kalembasa S., Wysokiński A. 2004. *Wpływ dodatku popiołów do osadów ściekowych oraz kompostowania otrzymanych mieszanin na zawartość miedzi i cynku w wydzielonych frakcjach*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol., 502: 825-830
- [6] Krzywy E., Iżewska A. 2004. *Gospodarka ściekami i osadami ściekowymi*. [w:] AR Szczecin.
- [7] Patorczyk-Pytlik B. 2006. *Przydatność metody BCR do oceny mobilności cynku w osadzie ściekowym kompostowanym różnymi metodami. Cz. I Wpływ metody kompostowania oraz czasu na zmiany formy chemicznej cynku w kompostowanej masie*. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 512:449-455.
- [8] Rauert G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C., Ure A., Quevauviller P. 1999. *Improvement of the BCR three step sequential extraction of new sediment and soil reference materials*. J.Environ. Monit. 1:57-61
- [9] Rosik-Dulewska Cz. 2003. *Impact of municipal wastewater treatment and processing technologies on the total content of trace metals and their fractions in sewage sludge*. Chemia i Inżynieria Ekologiczna.10, nr 5:427-436.
- [10] *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu z dnia 19 października 2004 r.* Dz. U. Nr 236, poz. 2369
- [11] *Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie komunalnych osadów ściekowych z dnia 1 sierpnia 2002 r.* Dz. U. Nr 134, poz. 1140
- [12] Smith S.R. 1996. *Agricultural recycling of sewage sludge and the environment*. CAB International.
- [13] Symanowicz B., Kalembasa S. 2004. *Zmiany zawartości węgla i azotu w kwaśnych wyciągach podczas inkubacji mieszanin węgla brunatnych z osadami ściekowymi*. Roczn. Glebozn. LV,2:435-445.
- [14] Uchwała Rady Ministrów nr 233 w sprawie "Krajowego planu gospodarki odpadami 2010"

Part I. EVALUATION OF COPPER FORMS CHANGES BY BCR METHOD IN SEWAGE SLUDGE COMPOSTED WITH DIFFERENT METHOD

The aim of the investigation was to evaluate of composting and vermicomposting process of sewage sludge and sludge with 20% addition of brown coal on copper forms in these materials. During 12 months of experiment the samples of material were collected 6 times for analysis. For evaluation of the copper forms changes the BCR fractionation method were used. It was stated that applied composting method differed total Cu as well as the share of analysed fractions of this metal in total pool. The residual form F4 comprised 51 – 73% of the total Cu both in the sludge and in the composts prepared from this sludge, in the next order the reducible fraction F2. The time of composting caused increase of the acid soluble fraction of cu (F1) and the organically bound fraction (F3) in all examined materials, but reducible form (F2) and residual (F4) decreased. The highest share increase of fraction F1 and F2 were after composting and vermicomposting of the mixture consisted of sewage sludge and brown coal, but the least after composting the sludge alone.