

ZMIANY SKŁADU CHEMICZNEGO OSADÓW ŚCIEKOWYCH ZMIESZANYCH Z TORFEM

Krzysztof Gonddek, Michał Kopec

Uniwersytet Rolniczy w Krakowie

Streszczenie. Osady ściekowe zmieszane z torfem w stosunku wagowym (s.m.) 1 : 1 przetrzymywano w pojemnikach PCV, okresowo uzupełniając straty wody. Materiały wyjściowe oraz materiały po 1 i 36 miesiącach od zmieszania poddano analizom. Oznaczano pH, przewodność elektrolityczną, a także zawartość suchej masy, węgla organicznego, frakcji związków próchnicznych oraz azotu i metali ciężkich (Zn, Pb, Cu, Cd). Jako punkt odniesienia przyjęto obornik i torf. Stwierdzono, że po 36 miesiącach trwania eksperymentu zwiększyła się zawartość suchej masy w mieszaninach osadów ściekowych i torfu, a także wartość pH i przewodność elektrolityczna mieszanin. Z upływem czasu zmniejszyła się zawartość węgla organicznego i w nieco mniejszym stopniu zawartość azotu ogólnego w materiałach. Zachodzące w mieszaninach przemiany materii organicznej prowadziły do systematycznego zmniejszania się ilości rozpuszczalnych związków organicznych. Udział węgla wyekstrahowanego mieszaniną pirofosforanu sodu i zasady sodowej w ogólnej ilości węgla organicznego nie przekraczał 20%, natomiast udział węgla niehydrolizującego wynosił ponad 80%. Związki próchniczne w mieszaninach osadów z torfem cechowały się większą zawartością frakcji węgla kwasów huminowych niż węgla kwasów fulwowych. Zawartość mobilnych form wybranych metali ciężkich w mieszaninach osadów ściekowych z torfem była niewielka, co wskazuje na występowanie tych pierwiastków w postaci związków trudniej dostępnych dla roślin.

Słowa kluczowe: osad ściekowy, mieszanina osadu i torfu, skład chemiczny

WSTĘP

Niekorzystne właściwości fizyczne, chemiczne i sanitarne są przyczyną ograniczonego wykorzystywania osadów ściekowych do celów nawozowych. Procesem zasadniczo zmieniającym właściwości osadów jest kompostowanie z dodatkiem różnych komponentów [Urbański i Mokrzycka 1996, Wołoszyk 2003]. W wyniku kompostowania osadów ściekowych otrzymuje się cenny nawóz organiczny, a z drugiej strony ogranicza uciążliwość tych odpadów dla środowiska. Wielu autorów zajmowało się zagadnieniem

Adres do korespondencji – Corresponding author: dr inż. Krzysztof Gonddek, Katedra Chemii Rolnej, Uniwersytet Rolniczy w Krakowie, al. Mickiewicza 21, 31-120 Kraków,
e-mail: rrgonddek@cyf-kr.edu.pl

wartości nawozowej kompostów, którą określa się na podstawie zawartości składników nawozowych oraz zawartości metali ciężkich, pod kątem ich przyrodniczego wykorzystania [Gambuś i in. 1996, Krzywy i Wołoszyk 1996, Wołoszyk 2003]. Rzadko natomiast interesowano się zawartością związków próchnicznych, które podczas kompostowania ulegają znacznym przeobrażeniom. Znacznie się zmienia także zawartość mobilnych form metali ciężkich, specyficzna dla poszczególnych osadów ściekowych. Jest to zagadnienie bardzo istotne z punktu widzenia przydatności tych materiałów do nawożenia roślin, głównie ze względu na uwalnianie metali ciężkich do roztworu glebowego, co wiąże się z ich biodostępnością. Jak wynika z dotychczasowych badań, komposty z osadów ściekowych są dobrym źródłem składników pokarmowych dla roślin, a ich stosowanie prowadzi do przyrostu plonu biomasy [Patorczyk-Pytlik 2001, Wołoszyk 2003]. Znaczna koncentracja składników biogenych w tych materiałach oraz przyrost plonów roślin nie mogą być jednak jedynym kryterium decydującym o ich przyrodniczym wykorzystaniu.

Proces kompostowania osadów ściekowych z różnymi dodatkami prowadzi do korzystnych zmian właściwości tych materiałów. W wyniku daleko idącej transformacji materii organicznej zachodzą zmiany odczynu oraz zawartości związków próchnicznych, zmienia się także biodostępność metali ciężkich. Aby poszerzyć wiedzę w tym zakresie, podjęto badania zmian składu chemicznego i zawartości związków próchnicznych w osadach ściekowych zmieszanych z torfem.

MATERIAŁ I METODY

Osady ściekowe pochodziły z dwóch mechaniczno-biologicznych oczyszczalni komunalnych zlokalizowanych na terenie województwa małopolskiego: z Krzeszowic (osad A) i Niepołomic (osad B). Osady ściekowe były ustabilizowane, przy czym oczyszczalnie stosowały różną technologię i czas stabilizacji. Mieszanki osadów ściekowych i torfu przygotowano, mieszając osady i torf w stosunku wagowym 1 : 1 w przeliczeniu na suchą masę. Tak przygotowane mieszanki przetrzymywano w pojemnikach PCV mieszczących 20 dm³ materiałów organicznych, okresowo uzupełniając straty wody. Analizom chemicznym poddano materiały wyjściowe oraz materiały po 1 i 36 miesiącach od zmieszania.

W materiałach organicznych o naturalnej zawartości wody oznaczono pH w zawieszynie wodnej (potencjometrycznie), przewodność elektrolityczną (konduktometrycznie) oraz zawartość suchej masy po wysuszeniu próbek w temperaturze 105°C przez 12 godz. [Baran i Turski 1996]. W materiale wysuszonym i zmielonym oznaczono zawartość węgla organicznego (metodą Tiurina) i zawartość frakcji związków próchnicznych po wyekstrahowaniu z materiałów organicznych mieszaniną 0,1 mol · dm⁻³ Na₄P₂O₇ + 0,1 mol · dm⁻³ NaOH. W uzyskanych ekstraktach oznaczono węgiel ogólny (metodą Tiurina) oraz węgiel kwasów huminowych po wytrąceniu z ekstraktu roztworem H₂SO₄. Węgiel kwasów fulwowych wyliczono z różnicy między ogólną ilością węgla organicznego w ekstrakcie a jego ilością w kwasach huminowych. Zawartość azotu ogólnego w materiałach organicznych oraz w ekstraktach alkalicznych (0,1 mol · dm⁻³ Na₄P₂O₇ + 0,1 mol · dm⁻³ NaOH) oznaczono po redukcji N-NO₃⁻ metodą Kjeldahla z wykorzystaniem aparatu Kjeltec II Plus firmy Tecator. Zawartość ogólną badanych metali ciężkich

oznaczono po mineralizacji próbki w piecu muflowym (450°C przez 5 godz.) [Baran i Turski 1996]. Do wyodrębnienia mobilnych frakcji metali ciężkich zastosowano wodę redestylowaną i roztwór CaCl_2 (stężenie $0,05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) według metody McLarena i Crowforda w modyfikacji Bogacza [1996]. Zawartość metali ciężkich w ekstraktach oznaczono metodą ICP-AES za pomocą aparatu JY 238 Ultrace firmy Jobin Yvon.

Punktem odniesienia dla analizowanych cech był obornik i torf. Przedstawione wyniki analiz stanowią średnią z dwóch powtórzeń różniących się maksymalnie o 5%.

WYNIKI I DYSKUSJA

Zawartość suchej masy w materiałach organicznych była zróżnicowana i w miarę upływu czasu zwiększała się w mieszaninach osadów ściekowych z torfem (tab. 1). Najmniej suchej masy zawierał nieprzetworzony osad ściekowy A.

Do najważniejszych cech fizykochemicznych substancji odpadowych należy odczyn. Badane materiały organiczne nie różniły się znacząco pod względem wartości pH, przy czym wartości te były większe w przypadku osadów ściekowych i ich mieszanin niż w przypadku torfu (tab. 1). Było to spowodowane znacznym ładunkiem wapnia, jaki zawierały osady ściekowe. Z upływem czasu wzrastały wartości pH mieszanin osadów

Tabela 1. Wybrane właściwości badanych materiałów organicznych
Table 1. Some properties of organic materials studied

Material – Material	Sucha masa Dry matter $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	Przewodność elektrolityczna Electrolytic conductivity $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
Obornik – FYM	189	8,40	6,46
Torf – Peat	408	7,99	0,36
Osad ściekowy A – Sewage sludge A	311	8,23	1,64
Osad A + torf po 1 miesiącu Sludge A + peat after 1 st month	343	8,50	1,40
Osad A + torf po 3 latach Sludge A + peat after 3 rd year	364	10,07	2,95
Osad ściekowy B – Sewage sludge B	418	8,94	2,26
Osad B + torf po 1 miesiącu Sludge B + peat after 1 st month	372	9,27	2,08
Osad B + torf po 3 latach Sludge B + peat after 3 rd year	375	10,29	5,92
Odchylenie standardowe Standard deviation	35,6	0,8	1,7

A – osad ściekowy z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Krzeszowicach
sewage sludge from mechanical-biological treatment plant in Krzeszowice

B – osad ściekowy z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Niepołomicach
sewage sludge from mechanical-biological treatment plant in Niepołomiche

i torfu, co mogło wynikać ze zwiększania się w nich m.in. zawartości wapnia wskutek ubytku substancji organicznej.

Nadmiar rozpuszczalnych soli w odpadach wykorzystywanych przyrodniczo może być przyczyną całkowitego wypadania roślin lub rozwoju wielu chorób. Dobrą miarą zasolenia odpadów jest ich przewodność elektrolityczna [Baran i Turski 1996]. Wartość tego parametru w badanych materiałach organicznych była zróżnicowana (tab. 1). Nieprzetworzone osady ściekowe miały mniejszą przewodność elektrolityczną niż obornik. W miarę upływu czasu zwiększała się przewodność elektrolityczna mieszanin osadów z torfem.

Badane materiały znacznie się różniły pod względem zawartości węgla organicznego (tab. 2). Najwięcej tego składnika oznaczono w torfie ($419 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$) i w oborniku ($330 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$), mniej – w osadach ściekowych i ich mieszaninach z torfem. Z upływem czasu zawartość C organicznego w mieszaninach zmniejszyła się; po 36 miesiącach była o ponad 8% mniejsza od zawartości oznaczonej po 1 miesiącu. Wykorzystane w badaniach osady ściekowe były ustabilizowane, a zmieszanie ich

Tabela 2. Zawartość węgla w badanych materiałach organicznych
Tabela 2. Carbon content of organic materials studied

Material – Material	C organiczny $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Organic C $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$	C wyekstrahowany Extracted C	C niehydrolyzujący Nonhydrolysing C
Obornik – FYM	330	$\frac{95,0^*}{29}$	$\frac{234^*}{71}$
Torf – Peat	419	$\frac{75,2}{18}$	$\frac{344}{82}$
Osad ściekowy A – Sewage sludge A	177	$\frac{36,6}{21}$	$\frac{140}{79}$
Osad A + torf po 1 miesiącu Sludge A + peat after 1 st month	294	$\frac{54,6}{19}$	$\frac{240}{82}$
Osad A + torf po 3 latach Sludge A + peat after 3 rd year	271	$\frac{49,3}{18}$	$\frac{222}{82}$
Osad ściekowy B – Sewage sludge B	247	$\frac{51,3}{21}$	$\frac{196}{79}$
Osad B + torf po 1 miesiącu Sludge B + peat after 1 st month	323	$\frac{58,2}{18}$	$\frac{265}{82}$
Osad B + torf po 3 latach Sludge B + peat after 3 rd year	300	$\frac{47,1}{16}$	$\frac{252}{84}$
Odchylenie standardowe Standard deviation	51,9	7,4	45,7

* Jednostki: licznik – $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$, mianownik – % C organicznego
Units: numerator – $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ d.m.}$, denominator – % organic C

z torfem spowodowało spadek intensywności procesu mineralizacji i wyraźne ograniczenie strat węgla organicznego, które w innych warunkach byłyby znaczne. Wyniki uzyskane przez Drozda i innych [1996a] wskazują, że efektem przemian zachodzących w trakcie kompostowania jest systematyczne zmniejszanie się ilości rozpuszczalnych związków organicznych. Podczas badań prowadzonych przez cytowanych autorów ilość węgla rozpuszczalnego w kompostowanej masie z odpadów komunalnych po 30 dniach transformacji stanowiła jedynie 20% zawartości oznaczonej w materiale wyjściowym. Jak twierdzą Chanyasak i Kubota [1981], kierunek i tempo przemian związków humusowych podczas kompostowania ma związek z intensywną mineralizacją związków organicznych o prostszej budowie.

Zawartość węgla wyekstrahowanego mieszaniną pirofosforanu sodu i zasady sodowej okazała się największa w oborniku ($95,0 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$; tab. 2). Nieprzetworzone osady ściekowe zawierały go o 159% (osad A) i o 85% (osad B) mniej niż obornik. Zawartość tego składnika po 1 miesiącu od zmieszania osadu ściekowego z torfem zwiększyła się w stosunku do zawartości oznaczonej w osadach nieprzetworzonych, a po 36 miesiącach zmniejszyła się w stosunku do zawartości oznaczonej po 1 miesiącu od wymieszania materiałów. Procentowy udział węgla wyekstrahowanego w zawartości ogólnej C organicznego był zróżnicowany i nie przekraczał 21% w przypadku materiałów organicznych pochodzenia odpadowego, podczas gdy w oborniku wynosił 29%. Według Wu i Ma [2002], lepszym ekstrahentem do oznaczania stabilności substancji kompostowanej – mimo mniejszej wydajności ekstrakcyjnej – jest woda i NaOH o stężeniu $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Najwięcej węgla niehydrolizującego zawierał torf ($344 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$; tab. 2). Zawartość tego składnika w mieszaninach osadów ściekowych z torfem była większa niż w samych osadach i zmniejszała się w czasie trwania eksperymentu.

Największą ilość azotu ogólnego zawierał nieprzetworzony osad ściekowy B – ponad 2-krotnie więcej niż osad ściekowy A (tab. 3). Mieszanina osadu A z torfem zawierała więcej azotu niż osad nieprzetworzony, co wynikało z większej zawartości tego składnika w torfie niż w osadzie. Po 36 miesiącach trwania doświadczenia zawartość azotu ogólnego w mieszaninach osadów z torfem zmniejszyła się nieznacznie w stosunku do poziomu oznaczonego w tym materiale po 1 miesiącu. Stosunkowo mały ubytek azotu w sporządzonych mieszaninach mógł wynikać z przejścia form mineralnych tego pierwiastka w formy o bardziej złożonej budowie, do czego przyczynił się dodatek torfu. Ponadto czynnikiem zmniejszającym straty azotu mogło być ograniczenie dostępu powietrza (przetrzymywanie w pojemnikach), podczas gdy w czasie kompostowania materiały są często mieszane, co sprzyja ich napowietrzeniu.

Zawartość azotu w wyciągach alkalicznych z badanych materiałów zawierała się w przedziale od $6,12 \text{ g}$ do $14,11 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ s.m.}$ Udział azotu wyekstrahowanego pirofosforanem sodu i zasadą sodową w jego ogólnej zawartości był zróżnicowany, największy w przypadku obornika i osadu ściekowego A – odpowiednio 45 i 42%. Przemiany związków azotu są nieodzownym elementem procesu biologicznej transformacji materiałów organicznych, a ich kierunek jest podobny jak w przypadku związków węgla.

Konsekwencją zróżnicowania zawartości węgla i azotu w badanych materiałach organicznych było zróżnicowanie wartości stosunku C:N (tab. 3). Za wskaźnik stabilności kompostu powszechnie uznaje się wartość ok. 15 i taka wartość może świadczyć

Tabela 3. Zawartość azotu oraz stosunek C : N w badanych materiałach organicznych
 Tabela 3. Nitrogen content and C : N ratio of organic materials studied

Material – Material	N ogólny g · kg ⁻¹ s.m. Total N g · kg ⁻¹ d.m.	N wyekstrahowany Extracted N	C : N
Obornik – FYM	29,2	$\frac{13,00^*}{45}$	11,3
Torf – Peat	33,3	$\frac{7,17}{22}$	12,6
Osad ściekowy A – Sewage sludge A	16,0	$\frac{6,64}{42}$	11,0
Osad A + torf po 1 miesiącu Sludge A + peat after 1 st month	25,1	$\frac{6,12}{24}$	11,7
Osad A + torf po 3 latach Sludge A + peat after 3 rd year	24,9	$\frac{7,30}{29}$	10,9
Osad ściekowy B – Sewage sludge B	41,3	$\frac{14,11}{34}$	6,0
Osad B + torf po 1 miesiącu Sludge B + peat after 1 st month	36,2	$\frac{9,32}{26}$	8,9
Osad B + torf po 3 latach Sludge B + peat after 3 rd year	36,0	$\frac{13,35}{37}$	8,3
Odchylenie standardowe Standard deviation	9,5	3,5	2,1

* Jednostki: licznik – g · kg⁻¹ s.m., mianownik – % N ogólnego
 Units: numerator – g · kg⁻¹ d.m., denominator – % total N

o osiągnięciu przezeń dojrzałości [Iglesias-Jimenez i Perez-Garcia 1991]. Stosunek C : N w badanych materiałach był mniejszy, ale porównywalny z wartościami wyliczonymi dla torfu i obornika. Po 1 miesiącu mieszaniny osadów ściekowych z torfem wykazały większą wartość tego parametru niż same osady. Po 36 miesiącach wartość C : N zmniejszyła się, głównie ze względu na ubytek zawartości węgla organicznego.

Omawiane materiały organiczne różniły się pod względem zawartości frakcji humusowych. Największą zawartością węgla kwasów huminowych (C_{Kh}) cechował się torf (52,9 g · kg⁻¹ s.m.), a wartość ta była porównywalna do oznaczonej w oborniku (49,4 g · kg⁻¹ s.m.; tab. 4). Mniejszą zawartością węgla kwasów huminowych charakteryzowały się nieprzetworzone osady ściekowe. Wskutek dodania torfu do osadów ściekowych zwiększyła się w nich zawartość C_{Kh} . Z upływem czasu wartość tego parametru się obniżała.

We wszystkich materiałach, z wyjątkiem osadu ściekowego B, zawartość węgla kwasów fulwowych (C_{Kf}) była mniejsza od zawartości węgla kwasów huminowych (C_{Kh}) (tab. 4). Podobnie jak w przypadku C_{Kh} , zawartość C_{Kf} w mieszaninach osadów i torfu była mniejsza po 36 miesiącach niż po 1 miesiącu od zmieszania.

Tabela 4. Skład frakcyjny materii organicznej w badanych materiałach organicznych
 Table 4. Fractional composition of organic matter in organic materials studied

Materiał – Material I	C_{Kh}	C_{Kf}	$C_{Kh} : C_{Kf}$
Obornik – FYM	$\frac{49,4^*}{15}$	$\frac{45,6^*}{14}$	1,1
Torf – Peat	$\frac{52,9}{13}$	$\frac{22,2}{5}$	2,4
Osad ściekowy A – Sewage sludge A	$\frac{20,0}{11}$	$\frac{16,6}{9}$	1,2
Osad A + torf po 1 miesiącu Sludge A + peat after 1 st month	$\frac{38,0}{13}$	$\frac{16,6}{6}$	2,3
Osad A + torf po 3 latach Sludge A + peat after 3 rd year	$\frac{35,1}{13}$	$\frac{14,1}{5}$	2,5
Osad ściekowy B – Sewage sludge B	$\frac{12,6}{5}$	$\frac{38,7}{16}$	0,3
Osad B + torf po 1 miesiącu Sludge B + peat after 1 st month	$\frac{37,0}{11}$	$\frac{21,3}{7}$	1,7
Osad B + torf po 3 latach Sludge B + peat after 3 rd year	$\frac{33,4}{11}$	$\frac{13,7}{5}$	2,4
Odchylenie standardowe Standard deviation	10,5	9,5	0,9

Kh – kwasy huminowe – humic acids, Kf – kwasy fulwowe – fulvic acids

* Jednostki: licznik – $g \cdot kg^{-1}$ s.m., mianownik – % C wyekstrahowanego

Units: numerator – $g \cdot kg^{-1}$ d.m., denominator – % extracted C

Stosunek $C_{Kh} : C_{Kf}$ mieścił się w stosunkowo szerokim przedziale – od 0,3 (osad ściekowy B) do 2,5 (mieszanka osadu ściekowego A i torfu po 36 miesiącach), przy czym wyższe wartości tego parametru charakteryzowały mieszaniny osadów ściekowych z torfem, zwłaszcza po 36 miesiącach (tab. 4). Dla porównania, stosunek $C_{Kh} : C_{Kf}$ dla obornika wynosił 1,1.

Dzięki grupom funkcyjnym, takim jak grupy karboksylowe, hydroksylowe czy aminowe, związki próchniczne mają zdolność tworzenia kompleksów chelatowych z metalami ciężkimi. Powstawanie i trwałość kompleksów chelatowych zależy od wielu czynników, przede wszystkim od ilości i struktury związków humusowych, a także od rodzaju i stężenia pierwiastka w materiale. O mobilności metali ciężkich w materiałach organicznych decyduje m.in. nasilenie procesu tworzenia kompleksów chelatowych.

Badane materiały wyraźnie różniły się pod względem ogólnej zawartości cynku (tab. 5). Osad ściekowy A zawierał o 40% cynku mniej niż osad ściekowy B, a obydwa osady zawierały więcej tego pierwiastka niż obornik. Dodatek torfu do osadów ściekowych spowodował rozcieńczenie zawartości cynku. Po 36 miesiącach ogólna zawartość cynku zwiększyła się w stosunku do zawartości oznaczonej po 1 miesiącu. Ilości cynku wyekstrahowane poszczególnymi roztworami (H_2O , $CaCl_2$) były zróżnicowane, a ich suma, w stosunku do zawartości ogólnej, była największa w przypadku nieprzetworzo-

Tabela 5. Zawartość cynku w badanych materiałach organicznych
 Table 5. Zinc content of organic materials studied

Material – Material	Zn ogólny mg · kg ⁻¹ s.m. Total Zn mg · kg ⁻¹ d.m.	Zn _{H₂O}	Zn _{CaCl₂}
Obornik – FYM	629	$\frac{20,75^*}{3,3}$	$\frac{3,11^*}{0,5}$
Torf – Peat	17	$\frac{0,85}{5,0}$	$\frac{1,10}{6,5}$
Osad ściekowy A – Sewage sludge A	1102	$\frac{7,90}{0,7}$	$\frac{22,11}{2,0}$
Osad A + torf po 1 miesiącu Sludge A + peat after 1 st month	505	$\frac{3,85}{0,8}$	$\frac{7,77}{1,5}$
Osad A + torf po 3 latach Sludge A + peat after 3 rd year	573	$\frac{10,01}{1,7}$	$\frac{17,35}{3,0}$
Osad ściekowy B – Sewage sludge B	1820	$\frac{30,33}{1,7}$	$\frac{27,36}{1,5}$
Osad B + torf po 1 miesiącu Sludge B + peat after 1 st month	874	$\frac{13,77}{1,6}$	$\frac{24,34}{2,8}$
Osad B + torf po 3 latach Sludge B + peat after 3 rd year	1153	$\frac{66,34}{5,8}$	$\frac{35,95}{3,1}$
Odchylenie standardowe Standard deviation	479,4	23,6	9,5

* Jednostki: licznik – mg · kg⁻¹ s.m., mianownik – % Zn wyekstrahowanego w ogólnej zawartości
 Units: numerator – mg · kg⁻¹ d.m., denominator – % Zn extracted in total concentration

nego osadu B oraz jego mieszaniny z torfem. Inni autorzy badający osady ściekowe [Piotrowska i Dudka 1987] stwierdzili zaledwie 3-procentowy udział cynku wyekstrahowanego chlorkiem wapnia w ogólnej zawartości cynku, jednak ze względu na dużą zawartość ogólną pierwiastka, zawartość bezwzględna tej frakcji Zn była znacząca. Cynk w osadach ściekowych występował głównie w związkach niedostępnych dla roślin.

Ogólna zawartość ołowiu w osadach ściekowych i mieszaninach osadów z torfem była większa od oznaczonej w oborniku i torfie (tab. 6). Najwięcej ołowiu zawierał nieprzetworzony osad A – 87,7 mg · kg⁻¹ s.m., lecz była to wartość uznana za dopuszczalną z punktu widzenia rolniczego wykorzystania tego osadu [Rozporządzenie... 2002]. Mobilność ołowiu, wyrażona procentowym udziałem wyekstrahowanych form pierwiastka w jego zawartości ogólnej, była większa w osadach nieprzetworzonych niż w ich mieszaninach z torfem i zmniejszała się w miarę upływu czasu.

Największą zawartością ogólną miedzi odznaczał się obornik (368,2 mg · kg⁻¹ s.m.), pozostałe materiały organiczne zawierały kilkakrotnie mniej tego metalu (tab. 7). Tak

Tabela 6. Zawartość ołowiu w badanych materiałach organicznych
 Table 6. Lead content of organic materials studied

Materiał – Material	Pb ogólny mg · kg ⁻¹ s.m. Total Pb mg · kg ⁻¹ d.m.	Pb _{H₂O}	Pb _{CaCl₂}
Obornik – FYM	4,9	$\frac{0,10^*}{2,0}$	$\frac{0,07^*}{1,4}$
Torf – Peat	8,9	$\frac{0,06}{0,7}$	$\frac{\text{ślady – trace}}{-}$
Osad ściekowy A – Sewage sludge A	87,7	$\frac{0,21}{0,2}$	$\frac{0,04}{> 0,1}$
Osad A + torf po 1 miesiącu Sludge A + peat after 1 st month	52,0	$\frac{0,07}{0,1}$	$\frac{0,02}{> 0,1}$
Osad A + torf po 3 latach Sludge A + peat after 3 rd year	54,2	$\frac{0,01}{> 0,1}$	$\frac{\text{ślady – trace}}{-}$
Osad ściekowy B – Sewage sludge B	35,4	$\frac{0,29}{0,8}$	$\frac{0,05}{0,1}$
Osad B + torf po 1 miesiącu Sludge B + peat after 1 st month	21,7	$\frac{0,10}{0,5}$	$\frac{0,01}{> 0,1}$
Osad B + torf po 3 latach Sludge B + peat after 3 rd year	25,0	$\frac{0,01}{> 0,1}$	$\frac{\text{ślady – trace}}{-}$
Odchylenie standardowe Standard deviation	24,4	0,1	–

* Jednostki: licznik – mg · kg⁻¹ s.m., mianownik – % Pb wyekstrahowanego w ogólnej zawartości
 Units: numerator – mg · kg⁻¹ d.m., denominator – % Pb extracted in total concentration

duża zawartość miedzi w oborniku wynikała z jego pochodzenia, najprawdopodobniej – ze sposobu żywienia trzody chlewnej. W gospodarstwie, z którego pochodził obornik, zwierzęta były intensywnie żywione przemysłowymi mieszankami treściwymi, a dodatkowo otrzymywały koncentraty mineralno-witaminowe. Najwięcej miedzi wyekstrahowanej wodą również stwierdzono w ekstrakcie z obornika (48,81 mg · kg⁻¹ s.m.), przy czym udział tej formy miedzi w jej zawartości ogólnej nie przekraczał 14%, ale był zdecydowanie większy niż w przypadku pozostałych materiałów. Ilość miedzi wyekstrahowanej roztworem CaCl₂ była znacznie mniejsza, a badane materiały organiczne, poza obornikiem, mniej się pod tym względem różniły. Największym, ponad 40-procentowym, udziałem mobilnych form miedzi (suma dwóch frakcji) w zawartości ogólnej cechował się torf; w przypadku obornika i pozostałych materiałów udział ten nie przekraczał 15%. Niewielka zawartość miedzi w ekstraktach może świadczyć o tym, że w przygotowanych materiałach organicznych powstawały wysokocząsteczkowe połączenia próchniczne decydujące o rozpuszczalności związków miedzi. Na podobne prawidłowości wskazują Drozd i inni [1996b], którzy w początkowym okresie

Tabela 7. Zawartość miedzi w badanych materiałach organicznych
Table 7. Copper content of organic materials studied

Material – Material	Cu ogólna mg · kg ⁻¹ s.m. Total Cu mg · kg ⁻¹ d.m.	Cu _{H₂O}	Cu _{CaCl₂}
Obornik – FYM	368,2	$\frac{48,81^*}{13,3}$	$\frac{3,98^*}{1,1}$
Torf – Peat	3,0	$\frac{0,92}{30,7}$	$\frac{0,38}{12,7}$
Osad ściekowy A – Sewage sludge A	90,1	$\frac{1,39}{1,5}$	$\frac{0,76}{0,8}$
Osad A + torf po 1 miesiącu Sludge A + peat after 1 st month	49,3	$\frac{0,73}{1,5}$	$\frac{0,25}{0,5}$
Osad A + torf po 3 latach Sludge A + peat after 3 rd year	52,6	$\frac{0,59}{1,1}$	$\frac{0,31}{0,6}$
Osad ściekowy B – Sewage sludge B	136,2	$\frac{3,57}{2,6}$	$\frac{1,69}{1,2}$
Osad B + torf po 1 miesiącu Sludge B + peat after 1 st month	56,8	$\frac{1,13}{2,0}$	$\frac{0,65}{1,1}$
Osad B + torf po 3 latach Sludge B + peat after 3 rd year	80,6	$\frac{1,05}{1,3}$	$\frac{0,56}{0,7}$
Odchylenie standardowe Standard deviation	33,0	1,1	0,5

* Jednostki: licznik – mg · kg⁻¹ s.m., mianownik – % Cu wyekstrahowanej w ogólnej zawartości
Units: numerator – mg · kg⁻¹ d.m., denominator – % Cu extracted in total concentration

kompostowania odpadów zaobserwowali szybki wzrost zawartości miedzi w ekstrakcie wodnym, a następnie (po 6 miesiącach) jej spadek. Po 36 miesiącach ogólna zawartość miedzi zwiększyła się w stosunku do zawartości oznaczonej po 1 miesiącu. Z tego względu, mimo porównywalnych ilości miedzi wyekstrahowanych w obu terminach z mieszanin osadów ściekowych i torfu, w tym późniejszym terminie udział procentowy form mobilnych w ogólnej zawartości pierwiastka był mniejszy.

Całkowita zawartość kadmu była najmniejsza w torfie i wynosiła 0,33 mg · kg⁻¹ s.m. (tab. 8). Najwięcej tego pierwiastka zawierał osad ściekowy A – 3,41 mg · kg⁻¹ s.m. Zawartość kadmu wyekstrahowanego wodą była największa w przypadku obornika oraz mieszaniny osadu ściekowego B z torfem, a udział tej formy kadmu w jego zawartości ogólnej stanowił ok. 7%. Zawartość frakcji wymiennej kadmu (wyekstrahowanej CaCl₂) na ogół była niewielka, a najwięcej kadmu wymiennego stwierdzono w mieszaninie osadu B i torfu po 36 miesiącach przechowywania.

Tabela 8. Zawartość kadmu w badanych materiałach organicznych
 Table 8. Cadmium content of organic materials studied

Materiał – Material	Cd ogólny mg · kg ⁻¹ s.m. Total Cd mg · kg ⁻¹ d.m.	Cd _{H₂O}	Cd _{CaCl₂}
Obornik – FYM	1,61	$\frac{0,12^*}{7,4}$	$\frac{0,02^*}{1,2}$
Torf – Peat	0,33	$\frac{0,06}{18,2}$	$\frac{0,02}{6,1}$
Osad ściekowy A – Sewage sludge A	3,41	$\frac{0,02}{0,6}$	$\frac{0,01}{0,3}$
Osad A + torf po 1 miesiącu Sludge A + peat after 1 st month	1,69	$\frac{0,03}{1,8}$	$\frac{0,01}{0,6}$
Osad A + torf po 3 latach Sludge A + peat after 3 rd year	1,85	$\frac{0,02}{1,1}$	$\frac{0,08}{4,3}$
Osad ściekowy B – Sewage sludge B	2,71	$\frac{0,03}{1,1}$	$\frac{0,01}{0,4}$
Osad B + torf po 1 miesiącu Sludge B + peat after 1 st month	1,20	$\frac{0,01}{0,8}$	$\frac{0,02}{1,7}$
Osad B + torf po 3 latach Sludge B + peat after 3 rd year	1,61	$\frac{0,11}{6,8}$	$\frac{0,25}{15,5}$
Odchylenie standardowe Standard deviation	0,8	> 0,1	0,1

* Jednostki: licznik – mg · kg⁻¹ s.m., mianownik – % Cd wyekstrahowanego w ogólnej zawartości
 Units: numerator – mg · kg⁻¹ d.m., denominator – % Cd extracted in total concentration

PODSUMOWANIE

Po 36 miesiącach trwania doświadczenia, w mieszaninach osadów ściekowych z torfem zwiększyła się zawartość suchej masy oraz wartość pH i przewodność elektrolityczna.

Z upływem czasu w badanych materiałach zmniejszyła się zawartość węgla organicznego, a w nieco mniejszym stopniu – zawartość azotu ogólnego.

Zachodzące w mieszaninach przemiany materii organicznej prowadziły do systematycznego zmniejszania się w nich ilości rozpuszczalnych związków organicznych. Udział węgla wyekstrahowanego mieszaniną pirofosforanu sodu i zasady sodowej w ogólnej zawartości węgla nie przekraczał 20%.

Analiza składu frakcyjnego związków próchnicznych w mieszaninach osadów ściekowych z torfem wykazała większą zawartość węgla kwasów huminowych niż węgla kwasów fulwowych. Udział węgla niehydrolizującego w tych materiałach wynosił ponad 80%.

Zawartość mobilnych form metali ciężkich w mieszaninach osadów ściekowych z torfem była niewielka, co wskazuje na występowanie tych pierwiastków w postaci związków trudniej dostępnych dla roślin.

PIŚMIENNICTWO

- Baran S., Turski R., 1996. Ćwiczenia specjalistyczne z utylizacji odpadów i ścieków. Wyd. AR w Lublinie.
- Bogacz W. 1996., Badania nad formami mikroelementów w glebach Belgii. Cz. I i II. Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 434, 1011–1023.
- Chanyasak V., Kubota H., 1981. Carbon/organic nitrogen ratio in water extract as measure of composting degradation. *J. Ferment. Technol.* 59(3), 215–219.
- Drozd J., Licznar M., Patorczyk-Pytlik B., Rabikowska B., Jamroz E., 1996a. Zmiany zawartości węgla i azotu w procesie dojrzwania kompostów z odpadów miejskich. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 437, 123–130.
- Drozd J., Licznar M., Patorczyk-Pytlik B., Rabikowska B., 1996b. Zmiany w składzie chemicznym kompostów z odpadków miejskich w czasie kompostowania. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 437, 131–138.
- Gambuś F., Górlach E., Grabowski M., Wieczorek J., 1996. Porównanie zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni województwa krakowskiego. *Zesz. Probl. Post. Nauk Rol.* 437, 175–180.
- Iglesias-Jimenez E., Perez-Garcia V., 1991. Composting of domestic refuse and sewage sludge. I. Evolution of temperature, pH, C/N ratio and cation exchange capacity. *Res. Conserv. Recycl.* 6, 45–60.
- Krzywy E., Wołoszyk Cz., 1996. Charakterystyka chemiczna i możliwości wykorzystania do produkcji kompostów osadów ściekowych z miejskich oczyszczalni ścieków. *Zesz. Nauk. AR Szczec., Rolnictwo* 62, 265–271.
- Patorczyk-Pytlik B., 2001. Agrochemiczna ocena różnych sposobów przygotowania kompostu z osadu ściekowego. *Zesz. Nauk. AR Wroc., Rozprawy* 175.
- Piotrowska M., Dudka S., 1987. Frakcje metali śladowych w osadach ściekowych jako kryterium ich przydatności w rolnictwie. *Arch. Ochr. Środ.* 1/2, 67–72.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych. *Dz.U.* 2002 Nr 134, poz. 1140.
- Urbaniak M., Mokrzycka B., 1996. Badania nad kompostowaniem osadów ściekowych jako element gospodarki osadowej dużej oczyszczalni. *Zesz. Nauk. Politech. Łódź.* 756, 91–102.
- Wołoszyk Cz., 2003. Agrochemiczna ocena nawożenia kompostami z komunalnych osadów ściekowych i odpadami przemysłowymi. *AR w Szczecinie, Rozprawy* 217.
- Wu L., Ma L.Q., 2002. Relationship between compost stability and extractable organic carbon. *J. Environ. Qual.* 31, 1323–1328.

CHANGES IN CHEMICAL COMPOSITION OF SEWAGE SLUDGES MIXED WITH PEAT

Abstract. Sewage sludges mixed with peat at a dry weight ratio of 1:1 were kept in PCV containers, and water losses were periodically made up during storage. The original materials and the materials stored for 1 month and 36 months were examined for pH, electrolytic conductivity, and the levels of dry matter, organic carbon, humus compound

fractions, nitrogen and heavy metals (Zn, Pb, Cu, Cd). The results were compared with those for farmyard manure and peat. It was found that the dry matter content, pH value and electrolytic conductivity of the sludge-peat mixtures increased after 36-month storage, while the organic carbon content and, to a lesser degree, the total nitrogen content tended to decrease with time. As a result of the transformations of organic matter occurring in the mixtures, the amounts of soluble organic compounds systematically decreased. The proportion of carbon extracted with sodium pyrophosphate and sodium base was lower than 20% of the total organic carbon content whereas that of nonhydrolysing carbon exceeded 80%. The humus compounds in the mixtures contained more humic acids carbon than fulvic acids carbon. The level of the mobile forms of heavy metals in the sewage sludge-peat mixtures was low, which indicates that these elements occurred in the form of less bioavailable compounds.

Key words: sewage sludge, sewage sludge-peat mixture, chemical composition

Zaakceptowano do druku – Accepted for print: 7.05.2007