

Stanisław BARAN

**Kategorie osadów ściekowych a proces mineralizacji ich substancji organicznej
i zawartość miedzi w gryce***

Categories of Sludge in Relation to the Proceses of Mineralization
of Their Organic Substance and the Content of Copper in Buckwheat

Powstawanie znacznych ilości osadów ściekowych w związku z realizacją programów oczyszczania ścieków, zmusza do szukania metod ich utylizacji, gdyż dotychczasowe są zbyt kosztowne oraz naruszają naturalny obieg materii i składników w przyrodzie (1, 4, 6, 10).

Jednym ze sposobów może być rolnicze bądź przyrodnicze zagospodarowanie osadów, które chroni przed stratami oraz poprawia bilans substancji organicznej i składników biogennych w glebach (2, 4, 13, 14).

Kierowanie osadów do rolniczego zagospodarowania winno być bezwzględnie poprzedzone pełną oceną ich jakości, gdyż w zależności od genezy mogą być one obciążone nadmierną ilością substancji niepożądanych, w tym głównie metali ciężkich (1, 2, 3, 4, 5, 6).

Jednym z metali, który jest niezbędnym regulatorem wielu procesów życiowych zachodzących w przyrodzie jest miedź. Występując jednak w koncentracjach nadmiernych, może oddziaływać ujemnie na poszczególne elementy środowiska przyrodniczego (3, 5).

Zmiany stężeń miedzi w środowisku w warunkach stosowania niekonwencjonalnych metod nawożenia gleb uzależnione jest od wielu czynników, jak chociażby ich odczyn, wilgotność czy zawartość koloidów organicznych i mineralnych.

Niniejsze badania dotyczą zmian stężeń miedzi w różnej genezie osadach ściekowych pod wpływem procesu mineralizacji ich substancji organicznej i wynikających zmianach stężeń tego metalu w roślinie.

METODYKA BADAŃ

Badaniami objęto osady z 20 ważniejszych oczyszczalni ścieków w Polsce (1, 11), zróżnicowanych pod względem rodzaju oczyszczalnych ścieków, a także sposobu ich oczyszczania. Osadów ze ścieków komunalnych i przemysłu spożywczego przebadano 9, ze ścieków komunalnych i przemysłu metalowego – 8 i 3 ze ścieków

* Badania zrealizowano na zlecenie IKŚ w Warszawie.

komunalnych i przemysłu chemicznego. Osadów ze ścieków oczyszczanych mechanicznie było 5, zaś z oczyszczalni mechaniczno-biologicznych – 15. Udział ścieków komunalnych przy współudziale ścieków z przemysłu spożywczego oraz metalowego wynosił po 60 %, a przy udziale ścieków z przemysłu chemicznego – 95 %.

Badane osady zastosowano jako dodatek do podłoża w doświadczeniu lizymetrycznym (11). Z każdym z nich założono 4 lizymetry: do trzech zastosowano po 5 % suchej masy osadu i 95 % piasku luźnego będącego skałą macierzystą gleby bielicoziemnej, zaś czwarty – samym osadem ściekowym. Obiekty kontrolne stanowiły lizymetry wypełnione samym piaskiem. We wszystkich kombinacjach zastosowano nawożenie mineralne w kg/ha N-50, P₂O₅-50, K₂O-75, po czym rozpoczęto uprawę gryki, której zbioru dokonano w fazie kwitnienia.

W analizowanych osadach ściekowych badano również intensywność mineralizacji ich substancji organicznej (1). Przeprowadzono je w słoikach o pojemności 0,45 dm³, do których odważono po 100 g osadów, doprowadzono ich wilgotność do 30 %, a następnie przez 6 miesięcy w odstępach tygodniowych rejestrowano ilość wydzielonego CO₂.

W uzyskanym z realizowanych doświadczeń materiale biologicznym ogólną zawartość miedzi oznaczono metodą spektrofotograficzną (3), zaś jej formy rozpuszczalne w 0,5 n CH₃COOH metodą absorpcji atomowej.

WYNIKI BADAŃ

ZAWARTOŚĆ MIEDZI W OSADACH ŚCIEKOWYCH

Najwyższą ogólną zawartość miedzi stwierdzono w osadach powstających przy współudziale ścieków z przemysłu metalowego, o połowę niższą przy udziale ścieków z przemysłu chemicznego, zaś o 70 % przy udziale ścieków z przemysłu spożywczego (tab. 1). Największą zawartość form rozpuszczalnych miedzi stwierdzono w osadach komunalnych i przemysłu chemicznego, zaś najniższą w osadach komunalnych i przemysłu spożywczego. Uwzględniając udział form rozpuszczalnych w zawartości ogólnej, najbardziej rozpuszczalne związki miedzi zawarte jest w osadach komunalnych i przemysłu chemicznego, a najmniej w osadach komunalnych i przemysłu metalowego.

Stwierdzona zawartość miedzi w badanych osadach są wysoka i zbliżona do podawanych w innych opracowaniach (1, 2, 5, 12).

Osady z oczyszczalni mechaniczno-biologicznych zawierały, w porównaniu do osadów z oczyszczalni mechanicznych, więcej (o około 21 %) miedzi i była ona bardziej (o około 70 %) rozpuszczalna (tab. 2). Zależności te są szczególnie widoczne w osadach komunalnych i przemysłu spożywczego, gdzie mechaniczno-biologiczne oczyszczanie ścieków, w porównaniu do mechanicznego, wzbogacało powstające osady w miedź ogólną o około 27 %, zaś w formy rozpuszczalne o około 1369 % (tab. 3).

PROCES MINERALIZACJI SUBSTANCJI ORGANICZNEJ OSADÓW A ZMIANY ROZPUSZCZALNOŚCI MIEDZI

Najwyższą (1042) ilość zmineralizowanej substancji organicznej stwierdzono w osadach komunalnych i przemysłu chemicznego, zaś niższe i do siebie zbliżone efekty tego procesu odnotowano w pozostałych rodzajach osadów, co jest zbieżne z zawartością w nich substancji organicznej (tab. 1).

Uwzględniając jednostkę substancji organicznej, największe tempo mineralizacji substancji organicznej stwierdzono w osadach komunalnych i przemysłu chemicznego, a najniższe w osadach powstających przy współudziale ścieków z przemysłu metalowego, co wykazuje odwrotną zależność z zawartością miedzi.

Tab. 1. Rodzaj osadów ściekowych a proces mineralizacji ich substancji organicznej i zmiany rozpuszczalności miedzi
The kind of sludge in relation to the process of mineralization of their organic substance and changes in copper solubility

Rodzaj osadów	Cu			pH KCl	Substancja organiczna %	Substancja organiczna zmi- neralizowana (mg/100 g osadu)	Substancja organiczna zmineralizowana (przeliczenie na 100 jej gramów)	Zmiany rozpuszczalności Cu w okresie mineralizacji (mg/kg)
	ogólna (mg/kg)	rozpuszczalna (mg/kg)	ogólna / rozpuszczalna %					
Komunalne (60%) i przemysłu spożywczego (40%)	$\frac{305,0}{140,0 - 556,0}$	$\frac{6,8}{1,3 - 29,5}$	$\frac{2,2}{0,9 - 1,7}$	$\frac{6,8}{6,2 - 7,2}$	$\frac{19,9}{13,9 - 22,5}$	930	2229	-3,8
Komunalne (60%) i przemysłu metalowego (40%)	$\frac{1004,0}{290,0 - 1842,0}$	$\frac{15,9}{1,2 - 51,5}$	$\frac{1,6}{0,4 - 2,8}$	$\frac{6,7}{6,2 - 7,1}$	$\frac{20,0}{12,6 - 25,1}$	938	1944	-3,0
Komunalne (95%) i przemysłu chemicznego (5%)	$\frac{480,0}{178,0 - 1000,0}$	$\frac{19,1}{5,0 - 45,0}$	$\frac{4,0}{2,8 - 4,5}$	$\frac{6,7}{6,2 - 7,1}$	$\frac{27,6}{25,4 - 32,0}$	1042	2300	-12,3

Tab. 2. Sposób oczyszczania ścieków a proces mineralizacji substancji organicznej osadów i zmiany rozpuszczalności miedzi
The way of purifying sewage in relation to the process of mineralization of the organic substance of sludge and changes of copper solubility

Rodzaj oczyszczalni	Cu			pH KCl	Substancja organiczna %	Substancja organiczna zmi- neralizowana (mg/100 g osadu)	Substancja organiczna zmineralizowana (przeliczenie na 100 jej gramów)	Zmiany rozpuszczalności Cu w okresie mineralizacji (mg/kg)
	ogólna (mg/kg)	rozpuszczalna (mg/kg)	ogólna / rozpuszczalna %					
Mechaniczna	$\frac{511,0}{140,0 - 1495,0}$	$\frac{8,1}{1,3 - 25,0}$	$\frac{1,6}{0,5 - 1,7}$	$\frac{6,6}{6,1 - 7,0}$	$\frac{20,0}{13,9 - 25,1}$	970	2327	-2,2
Mechaniczno-biologiczna	$\frac{644,0}{168,0 - 1842,0}$	$\frac{13,7}{1,2 - 51,5}$	$\frac{21}{0,7 - 2,8}$	$\frac{6,8}{6,3 - 7,2}$	$\frac{21,4}{16,7 - 32,0}$	940	2215	-5,6

Tab. 3. Zawartość miedzi w osadach komunalnych i przemysłu spożywczego z oczyszczalni mechanicznych i mechaniczno-biologicznych
The content of copper in communal sludge and the sludge of the food industry from mechanical and mechanical-biological treatment plants

Rodzaj oczyszczalni	Cu		C – ogółem (%)	Mineralizacja (mg/100 g osadu)	Rozpuszczalność (mg/kg)
	ogólna (mg/kg)	rozpuszczalna (mg/kg)			
Mechaniczna	266	3,83	19,1	964	-1,75
Mechaniczno-biologiczna	377	9,09	20,7	901	-5,39

Łatwiej mineralizowane były osady z oczyszczalni mechanicznych niż mechaniczno-biologicznych (tab. 2, 3), co wynika z faktu, że w procesie oczyszczania mechaniczno-biologicznego substancja organiczna jest już częściowo rozkładana przez mikroorganizmy, a dalszy późniejszy jej rozkład jest coraz trudniejszy (1, 14).

Proces mineralizacji substancji organicznej osadów zmniejszył o 12,3 mg/kg ilość miedzi rozpuszczalnej w osadach komunalnych i przemysłu chemicznego, zaś około 4-krotnie zmniejszenie rozpuszczalności tego pierwiastka w pozostałych rodzajach osadów (tab. 1).

Mineralizacja substancji organicznej osadów z oczyszczalni mechaniczno-biologicznych spowodowała spadek rozpuszczalności miedzi o 5,6 mg/kg, zaś w osadach z oczyszczalni mechanicznych zmniejszenie rozpuszczalności było 2,5-krotnie mniejsze.

Wynika to prawdopodobnie z różnego udziału substancji organicznej osadów w sorpcji tego metalu (1,2), a także z zachodzących procesów syntezy nowych jej związków (1,14).

PLONOWANIE GRYKI I ZAWARTOŚĆ W NIEJ MIEDZI

Uzyskane zawartości miedzi w gryce zaliczyć należy do wysokich (5), a zaistniałe różnice są wynikiem stosowania badanych rodzajów osadów oraz różnego ich udziału w podłożu (tab. 4).

Tab. 4. Rodzaj osadu i oczyszczalni a plonowanie gryki i zawartość w niej miedzi
The kind of sludge and treatment plant in relation to buckwheat yielding and the content of copper in it

Rodzaj osadu i oczyszczalni	Dawka osadu (%)	Plon (g/lizymetr)	Cu (mg/kg)	Wskaźnik kumulacji*
Osad komunalny (60%) i przemysłu spożywczego (40%)	100	76	42,0	3,2
	5	109	23,0	4,8
Osad komunalny (60%) i przemysłu metalowego (40%)	100	54	48,0	3,7
	5	80	28,0	2,2
Osad kontrolny (95%) i przemysłu chemicznego (5%)	100	60	55,0	4,2
	5	100	51,0	3,9
Oczyszczalnia mechaniczna	100	59	55,0	4,2
	5	128	23,0	1,8
Oczyszczalnia mechaniczno-biologiczna	100	73	44,0	3,4
	5	93	31,0	2,4
Podłoże piaszczyste (kontrola)	–	22	13	1,0

* wskaźnik kumulacji obliczono jako stosunek zawartości miedzi w gryce z kombinacji z osadem ściekowym do jej stężenia w kontroli

Wyższe o około 60 % zawartości miedzi odnotowano w roślinach z kombinacji z osadem komunalnym i przemysłu chemicznego w stosunku do osadów komunalnych i przemysłu spożywczego, a o 39 % wyższe w stosunku do osadów komunalnych i przemysłu metalowego. Zależności te są zbieżne z zawartością rozpuszczalnych form tego metalu w osadach (tab. 1, 5).

Tab. 5. Zależność między zawartością miedzi w podłożu i gryce
The relations between the copper content in the bedding and in buckwheat

Podłoże	Dawka osadu (%)	Podłoże	Gryka
		Cu – rozpuszczalna	
Cu – ogólna	100	0,6921	
Cu – rozpuszczalna	5		0,7406

p = 0,05

Nieco większe zawartości miedzi stwierdzono w gryce z kombinacji z osadami z oczyszczalni mechanicznych niż mechaniczno-biologicznych, co nie uzyskuje potwierdzenia w zawartości jej form ogólnych i rozpuszczalnych w badanych rodzajach osadów, ale jest zbieżne ze zmianami rozpuszczalności tego metalu w procesie mineralizacji substancji organicznej (tab. 2).

Wzrost udziału osadu w podłożu o 5 % spowodował przyrost zawartości miedzi w gryce w stosunku do kontroli o 108 %, zaś w roślinach rosnących na samym osadzie ściekowym przyrost ten wyniósł 177 %. Świadczy to o tym, że przyrost zawartości miedzi w gryce nie posiada jednakowych proporcji ze wzrostem udziału osadu w podłożu. Jest to zgodne z innymi (2, 3, 4, 7, 13) badaniami, a wynika z aktywnego i biernego pobierania miedzi przez rośliny (5).

Odmienne zależności niż w zmianach zawartości miedzi w gryce, stwierdzono w ilości pozyskiwanej jej biomasy: wzrost udziału osadu o 5 % zwiększył plon w stosunku do kontroli o 464 %, zaś dalsze zwiększenie dawki (100 %) osadu zmniejszyło o 173 % ilość biomasy gryki w stosunku do kombinacji z niższą dawką osadu, ale była ona o 291 % wyższa niż w kontroli (tab. 4). Średni przyrost plonu gryki w kombinacjach z osadem w porównaniu do kontroli wyniósł 378 %.

WNIOSKI

1. Zawartość miedzi w badanych osadach jest duża i zależy od rodzaju ścieków i sposobu ich oczyszczania. Z badanych, najwyższe koncentracje stwierdzono w osadach komunalnych i przemysłu metalowego oraz z oczyszczalni mechaniczno-biologicznych, zaś najniższe w osadach komunalnych i przemysłu spożywczego i z oczyszczalni mechanicznych.

2. Proces mineralizacji substancji organicznej osadów zmniejszył (o 12,3 mg/kg) zawartość miedzi rozpuszczalnej w osadach komunalnych i przemysłu chemicznego, zaś spadek rozpuszczalności tego metalu w pozostałych rodzajach osadów był 4-krotnie mniejszy. Mineralizacja substancji organicznej osadów z oczyszczalni mechaniczno-biologicznych spowodowała spadek (o 5,6 mg/kg) rozpuszczalności miedzi, zaś w osadach z oczyszczalni mechanicznych zmniejszenie to było 2,5 raza mniejsze.

3. Zawartość miedzi w gryce jest wysoka, a różnice (23,0-55,0 mg/kg) w koncentracji są wynikiem wpływu rodzaju osadów i ich dawek.

A. W roślinach z kombinacji z osadami stwierdzono, w porównaniu do kontroli, 3-krotny wzrost kumulacji miedzi z tym, że największy był w gryce z kombinacji z osadem komunalnym i przemysłu chemicznego (4,1), a najniższy przy udziale osadów komunalnych i przemysłu spożywczego (2,5).

B. Wyższe stężenia miedzi stwierdzono w gryce z kombinacji z osadami z oczyszczalni mechanicznych niż mechaniczno-biologicznych.

C. Wzrost udziału osadu w podłożu spowodował przyrost zawartości miedzi w roślinie, bardziej intensywny przy wyższych dawkach osadu.

D. Dodatek osadu spowodował przyrost w stosunku do kontroli biomasy gryki o 378 %, z tym, że niższa dawka osadu zwiększyła plon o 464 %, zaś sam osad o 291 %.

Praca wpłynęła 2 10 1992

PIŚMIENNICTWO

1. Baran S.: Zmiany zawartości ołowiu, cynku i miedzi oraz substancji organicznej w glebach lekkich nawożonych osadami ściekowymi i ich wpływ na rośliny. Rozprawa habilitacyjna, AR, Lublin 1987.
2. Bolton J.: Liming Effects on the Toxicity to Perennial Ryegrass of a Sewage Sludge Contaminated with Zinc, nickel, copper and chromium. *Environmental Poll.*, 9/4, 1975.
3. Gliński J., Baran S., Warda Z.: Wzbudzanie materiałów rolniczych w spektralnej analizie emisyjnej. *Problemy Agrofizyki* 12, 1974.
4. Filippek T.: Wpływ osadów ściekowych na zawartość składników mineralnych w roślinach. Praca doktorska, AR, Lublin 1980.
5. Kabata-Pendias A., Pendias H.: Pierwiastki śladowe w środowisku biologicznym. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1979.
6. Kuter J.: Wykorzystanie ścieków w rolnictwie. PWRiL, Warszawa 1978.
7. Page A.L., Chang A.C.: Trace Element and Plant Nutrient Constraints of Recycling Sewage Sludges on Agricultural Land. *Air and soil* Chicago 111, n. 4, 1975 New York.
8. Piotrowska M.: Wpływ nawożenia osadem ściekowym na zawartość metali śladowych w roślinach. I Konferencja naukowa "Geochemiczne, hydrochemiczne zmiany środowiska przyrodniczego na obszarach objętych antropopresją. Analiza stanu, prognozowanie, zapobieganie. AR, Kraków 1991.
9. Roszyk E.: Wykorzystanie osadów ściekowych w rolnictwie. *Biuletyn Techniczny CTK*, 3, 1979.
10. Siuta J. (red): Ochrona i rekultywacja gleb. PWN, Warszawa 1978.
11. Siuta J. (red): Doświadczenia modelowe odtwarzania gleby na wyrobisku popiaskowym. *Biuletyn IKŚ*, 3, Warszawa 1978.
12. Siuta J., Pałowska L.: Wytczne do przyrodniczego zagospodarowania osadów z oczyszczalni ścieków komunalnych i komunalno-przemysłowych. *Biuletyn IKŚ*, Warszawa 1980.
13. Turski R., Baran S., Filippek T.: Ocena możliwości wykorzystania osadów ściekowych do użytkowania gleb i rekultywacji wyrobisk popiaskowych. *Zesz. Probl. Post. Nauk Roln.*, 297, 1983.
14. Flis-Bujak M., Turski R., Baran S.: Wpływ osadu ściekowego na przemiany związków próchnicznych w bielcowej glebie piaskowej. *Roczn. Glebozn.* t. XXXVII, 2-3, 1986.

SUMMARY

In the sludge from 20 more important treatment plants in Poland which were differentiated in respect of the quality of sewage and the ways of purifying them, the studies analyzed the content of copper and changes in its concentrations in the conditions of mineralization of their organic substance, while in the conditions of the vegetation lysimetric experiment an analysis was made of this element's translocation to plants.

The results point to an influence of the kinds of sludge and ways of purifying it as well as the changes of its organic substance on copper solubility and its translocation to plants.