

Wpływ odpadów organicznych i organiczno-mineralnych na mobilność metali ciężkich w glebie

Józefa Wiater
Politechnika Białostocka

1. Wstęp

Wśród odpadów powstających w gospodarce komunalnej i przemyśle znaczną część stanowią odpady organiczne. Ich ilość w naszym kraju rośnie a większość z nich jest składowana. Należą do nich osady ścieków komunalnych, a także ścieków przemysłowych. Najpoważniejszym przeciwskazaniem stosowania osadów i innych odpadów jest zbyt wysoka w nich zawartość metali ciężkich oraz skażenie biologiczne. Osady z przemysłu mleczarskiego, których znaczne ilości produkowane są przez mleczarnie między innymi na Podlasiu jest bogata w podstawowe składniki nawozowe jak azot, fosfor, wapń, magnez. Boruszko i inni [4] podają, że zawierają one bezpieczną zawartość metali ciężkich i można je wykorzystać przyrodniczo w tym rolniczo. Osady ścieków komunalnych aby mogły być wprowadzane do środowiska można poddać stabilizacji termicznej poprzez suszenie z jednoczesną granulacją [10]. Ułatwia to ich stosowanie ponieważ nie pylą, nie zbrylają się oraz może to być produkt bezpieczny dla środowiska ze względów higienicznych. Jednak należy liczyć się z tym, że każdy odpad zawiera pewną ilość metali ciężkich, która może powiększyć rodzimą pulę zawartości ich w glebach. Odpady mogą wpływać nie tylko na zawartość ogólną metali ciężkich [3], ale także na ich mobilność w środowisku glebowym.

Celem podjętych badań była ocena zawartości ogólnej i mobilności wybranych metali w glebie, w wyniku bezpośredniego i następczego działania przetworzonych i nieprzetworzonych odpadów organicznych.

2. Metodyka

Badania wykonano w oparciu o eksperyment polowy, który założono na glebie wytworzonej z gliny średniej o odczynie obojętnym w roku 2001. W jesieni tego roku na poletkach o powierzchni 40 m² zastosowano 15 t/ha obornika + 230 kg granulatu wytworzonego z osadów komunalnych, 7,5 t/ha osadu mleczarskiego + 230 kg granulatu oraz granulatu w ilości 430 kg/ha.

Granulat został wytworzony w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze. Jak wykazują przeprowadzone liczne badania składu osadów ściekowych, są one ubogie w potas (jego zawartość nie przekracza 1% suchej masy). Dlatego postanowiono wstępnie przetestować możliwość preparacji granulowanych nawozów organiczno – mineralnych na bazie komunalnego osadu ściekowego i saletry potasowej (KNO₃).

Wytworzono testowe ilości granulatu z nadmiarowych osadów ściekowych pochodzących z Miejskiej Oczyszczalni Ścieków „Śródmieście” w Zabrze oraz z nawozu mineralnego w postaci saletry potasowej. Jak wykazały przeprowadzone badania osad z tej oczyszczalni może być dopuszczony do zastosowania rolniczego. Wytworzono próbki testowe granulowanych nawozów organiczno – mineralnych stosując różne techniki granulowania (granulator talerzowy, bębnowy, wibracyjny, prasa ślimakowa). Wszystkie wytworzone próbki charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi.

Dawki stosowanych odpadów zostały ustalone według zawartości w nich azotu. Odpady zostały wniesione tylko raz. W następnych latach stosowano nawożenie mineralne wg potrzeb roślin. Po zbiorze roślin w roku 2002, 2003 i 2004 pobrano próbki glebowe z warstwy 0÷20 cm, w których oznaczono podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne oraz zawartość zbliżona do ogólnej metali ciężkich – Cd, Ni, Cr, po uprzednim zmineralizowaniu próbek w kwasie solnym przy użyciu nadtlenu wodoru. Następnie w glebach oznaczono zawartość w/w metali we frakcjach: wymiennej, związanej z tlenkami Fe i Mn oraz z substancją organiczną metodą zmodyfikowaną metodą BCR (Community Bureau of Reference, obecnie Standards, Measurement and Testing Programme). Obejmuje ona ekstrakcję metali wymiennalnych oraz rozpuszczalnych w wodzie i słabych kwasach (etap 1), związanych z wodorotlenkami żelaza i manganu (etap 2), a także związanych z materią organiczną (etap 3). W pierwszym etapie wykorzystuje się kwas octowy (stęż. 0,11 mol·dm⁻³), w drugim chlorowodorek hydroksylaminy (stęż. 0,5 mol·dm⁻³), natomiast w trzecim nadtlenek wodoru i octan amonu (stęż. 1 mol·dm⁻³, pH= 2). Oznaczeń metali dokonano techniką płomieniową spektrofotometrem atomowej spektrofotometrii absorpcyjnej (Flame Atomic Absorption Spectrometry). Obliczono udział procentowy poszczególnych frakcji i ich sumy w zawartości ogólnej danego pierwiastka.

3. Wyniki i dyskusja

Zawartość ogólna analizowanych metali ciężkich (Cd, Ni, Cr) w glebie w niewielkim stopniu modyfikowana była stosowanymi odpadami (tabela 1).

Tabela 1. Zawartość zbliżona do ogólnej kadmu w glebie [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

Table 1. Pseudo-total cadmium content in the soil [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

| Obiekt | 2002 | 2003 | 2004 | \bar{x} |
|------------------|------|------|------|-----------|
| 0 | 0,65 | 0,91 | 0,85 | 0,83 |
| Obornik+granulat | 0,63 | 0,87 | 0,64 | 0,71 |
| Osad+granulat | 0,63 | 1,07 | 0,84 | 0,85 |
| Granulat | 0,67 | 1,15 | 0,91 | 0,91 |
| \bar{x} | 0,64 | 1,00 | 0,81 | |

NIR lata = 0,16

NIR obiekty – n.i.

W przypadku kadmu zawartość w poszczególnych obiektach w roku 2002 gdzie wnoszono odpady była zbliżona do zawartości w glebie kontrolnej (tabela 1). W glebie z pierwszego roku były to ilości najniższe. W roku 2003 istotnie wzrosła zawartość kadmu we wszystkich obiektach, a głównie w obiekcie z samym granulatem. Wzrost kadmu w glebie pobranej w 2003 to efekt przyoranej słomy rzepakowej, która zgromadziła kadm pobrany także ze stosowanych odpadów. W próbkach pobranych w 2004 zawartość kadmu we wszystkich obiektach była zbliżona, a w przypadku obornika + granulatu nieco niższa niż w obiekcie kontrolnym i w glebie pozostałych obiektów. Zawartość kadmu w glebie z ostatniego roku eksperymentu była niższa niż w roku poprzedzającym co może być efektem pobrania przez rośliny i przesunięcia części kadmu w głąb gleby.

Zawartość niklu w glebie była zróżnicowana w latach prowadzonych badań i najwięcej było go w glebie w pierwszym roku badań (tabela 2). W całym okresie badawczym zaznaczył się wyraźny wpływ stosowanych odpadów na akumulację tego metalu. W pierwszym roku najwięcej niklu odnotowano w glebie obiektów z osadem mleczarskim + granulatem i z granulatem. W drugim roku największy wzrost w stosunku do kontroli odnotowano w obiekcie z osadem + granulatem. W roku ostatnim zawartość niklu była zbliżona we wszystkich obiektach i istotnie niższa w odniesieniu do kontroli.

Zawartość chromu w glebie była zróżnicowana ze względu na czas jej pobrania (tabela 3). Średnio ze wszystkich obiektów najwięcej było tego metalu w glebie pobranej w roku 2003 i 2004, a najmniej w roku 2002. Stosowane odpady nie wpływały znacząco na wzrost chromu w glebie. Zauważyć można niewielki wzrost w obiektach z osadem + granulatem i samym granulatem.

Tabela 2. Zawartość zbliżona do ogólnej niklu w glebie [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

Table 2. Pseudo-total nickel content in the soil [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

| Obiekt | 2002 | 2003 | 2004 | \bar{x} |
|-------------------|------|------|------|-----------|
| 0 | 13,0 | 9,2 | 10,2 | 10,8 |
| Obornik+ granulát | 16,8 | 12,8 | 12,6 | 14,1 |
| Osad+ granulát | 18,3 | 14,1 | 12,4 | 14,9 |
| Granulát | 18,5 | 11,0 | 12,6 | 14,0 |
| \bar{x} | 16,7 | 11,8 | 11,9 | |

NIR lata = 2,4

NIR obiekty = 0,31

Tabela 3. Zawartość zbliżona do ogólnej chromu kadmu w glebie [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

Table 3. Pseudo-total chromium content in the soil [$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$]

| Obiekt | 2002 | 2003 | 2004 | \bar{x} |
|-------------------|------|------|------|-----------|
| 0 | 19,3 | 27,2 | 29,8 | 25,4 |
| Obornik+ granulát | 19,8 | 27,7 | 20,9 | 22,8 |
| Osad+ granulát | 22,1 | 26,3 | 30,4 | 26,3 |
| Granulát | 23,4 | 30,0 | 28,3 | 27,2 |
| \bar{x} | 21,1 | 27,8 | 27,3 | |

NIR lata = 5,86

NIR obiekty – n.i.

Można zatem stwierdzić, że zawartość form zbliżonych do całkowitych omawianych metali zależała głównie od ich zawartości w glebie. Nawożenie odpadami nie przyczyniło się do wzrostu zawartości Cd, Ni, Cr. Podobne zależności stwierdzili inni [5, 6].

Najwięcej kadmu mobilnego było związane z tlenkami glinu i manganu, co stanowiło w I roku 35,9%, a w następnych latach była niższa i zbliżona względem siebie wynosiła 18,5 i 21,3% (tabela 4). Zmianie w czasie ulegał także kadm zwarty w frakcji wymiennej i wzrastał w roku drugim i trzecim z 10,8% do 20,1%. Najmniej kadmu było związane z substancją organiczną bo tylko 7,3% w roku pierwszym i z tendencją spadkową w latach następnych. Osad mleczarski + granulát i sam granulát podwyższał w niewielkim stopniu udział kadmu w frakcji mobilnej w pierwszym roku w odniesieniu do obiektu kontrolnego, a granulát z obornikiem go obniżył. W latach następnych można zaobserwować tendencje spadkową mobilnych frakcji kadmu w glebie po zastosowaniu odpadów. Część kadmu z tych frakcji zapewne została pobrana przez rośliny lub przesunięta w głąb gleby, a część znalazła się we frakcji rezydualnej. Asami i inni [2] potwierdzają, że kadm w glebach nieskażonych występuje głów-

nie we frakcji rezydualnej, co wiąże się z wbudowaniem się tego pierwiastka w strukturę minerałów pierwotnych. We frakcji rozpuszczalnej kadmu w badanej glebie występuje w zakresie 46 do 76%, co ma ścisły związek z pH gleby. Wielu autorów [1, 8] podaje, że mobilność kadmu rośnie wraz ze spadkiem pH gleb. W glebach o wyższym pH ulega unieruchomieniu tworząc węglany. W badanej grupie na tę prawidłowość wskazuje udział kadmu w frakcji I i II.

Han i inni [7] stwierdzają, że na udział kadmu w I frakcji najbardziej mobilnej wpływa wilgotność gleby. W roku 2004 wystąpiły zwiększone opady atmosferyczne w rejonie eksperymentalnym, co spowodowało wzrost udziału kadmu w frakcji I w zakresie 20%.

Nikiel w glebie pobranej w roku 2002 i 2004 najbardziej związany był z substancją organiczną (F_3), a w roku 2004 został przesunięty do frakcji bardziej mobilnej (F_2) związanej z tlenkami Mn i Fe (tabela 5). Najmniej niklu znalazło się we frakcji pierwszej tj. wymiennej. Udział niklu w tej frakcji wzrosła w glebie pobranej w drugim i trzecim roku trwania eksperymentu. Ponad 80% tego metalu znajdowało się we frakcji rezydualnej.

Granulat w działaniu bezpośrednim ograniczał mobilność niklu, a w połączeniu z obornikiem zwiększał jego mobilność. Natomiast w działaniu następczym w roku drugim w połączeniu z osadem ograniczał mobilność niklu, a w połączeniu z obornikiem i bez ograniczał jego mobilność w niewielkim stopniu. W trzecim roku sam granulat powodował większe przeniesienie niklu do frakcji rezydualnej niż w połączeniu z innymi odpadami.

Niski udział niklu niezależnie od wniesionej substancji spowodowany był wysokim odczynem gleby oraz przesunięciem form rozpuszczalnych w głąb gleby, na co zwracają uwagę Karczewka [9] oraz Bednarek i Lipiński [11].

Udział chromu w poszczególnych frakcjach mobilnych badanej gleby zróżnicowany był w latach prowadzonych badań (tabela 6). Najmniej chromu było w frakcji wymiennej i wynosiła ona od 0,12 do 0,27% całkowitej jego zawartości. W niewielkim stopniu na zawartość chromu wymiennego miały wpływ wniesione odpady. Najbardziej zmienna w czasie i pod wpływem odpadów okazała się frakcja druga. W pierwszym i drugim roku wzrosła w wyniku działania granulatu z obornikiem i osadami mleczarskimi. W roku trzecim najwyższa była w obiekcie z granulem. Udział chromu zmieszanego z substancją organiczną był zbliżony w glebie z roku 2002 i 2003, a uległ istotnemu wzrostowi do ponad 8% w roku trzecim. Średnio w glebie w roku trzecim udział frakcji mobilnych chromu wzrosła 3 krotnie w odniesieniu do pierwszych dwóch lat. Granulat w połączeniu z osadami mleczarskimi zwiększył mobilność chromu w odniesieniu do pozostałych obiektów w tym do kontroli.

Tabela 4. Udział % kadmu w zawartości zbliżonej do ogólnej w glebie
Table 4. Percentage of pseudo-total cadmium content in the soil

| Obiekt | 2002 | | | | 2003 | | | | 2004 | | | | \bar{x} |
|------------------|------|------|------|-----------|------|------|-----|-----------|------|------|------|-----------|-----------|
| | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | |
| 0 | 3,5 | 47,7 | 5,9 | 19,0 | 16,2 | 18,5 | 4,1 | 12,9 | 32,9 | 19,0 | 3,9 | 18,6 | 16,9 |
| Obornik+granulat | 12,7 | 17,0 | 5,0 | 11,6 | 8,9 | 15,7 | 4,0 | 9,5 | 8,1 | 31,6 | 7,1 | 15,6 | 12,2 |
| Osad+granulat | 24,3 | 26,6 | 11,0 | 20,6 | 15,5 | 26,0 | 4,2 | 15,2 | 11,2 | 21,3 | 12,1 | 14,9 | 16,9 |
| Granulat | 2,9 | 52,2 | 7,2 | 20,8 | 13,4 | 13,9 | 4,4 | 1,6 | 28,4 | 13,3 | 2,6 | 14,5 | 15,4 |
| \bar{x} | 10,8 | 35,9 | 7,3 | | 13,5 | 18,5 | 4,2 | | 20,1 | 21,3 | 6,4 | | |
| \bar{x} | 18,0 | | | | 12,0 | | | | 16,0 | | | | |

F₁= 14,8;

F₂= 25,2;

F₃= 6,0;

NIR lata – n.i.;

NIR obiekty – n.i.;

NIR frakcje = 12,6.

Tabela 5. Udział % niklu w zawartości zbliżonej do ogólnej w glebie
Table 5. Percentage of pseudo-total nickel content in the soil

| Obiekt | 2002 | | | | 2003 | | | | 2004 | | | | \bar{x} |
|----------------------|------|------|------|-----------|------|------|------|-----------|------|------|------|-----------|-----------|
| | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | |
| 0 | 6,6 | 13,2 | 24,4 | 14,7 | 12,1 | 25,0 | 22,0 | 19,7 | 7,4 | 28,2 | 15,3 | 16,9 | 17,1 |
| Obornik+ granulat | 13,2 | 10,9 | 27,1 | 17,1 | 15,4 | 11,2 | 25,5 | 17,4 | 21,8 | 24,5 | 15,5 | 20,6 | 18,3 |
| Osad+ granulat | 14,7 | 7,9 | 20,6 | 14,4 | 15,0 | 5,8 | 16,5 | 12,4 | 14,3 | 24,7 | 28,7 | 22,6 | 16,5 |
| Granulat | 4,5 | 6,7 | 16,6 | 9,3 | 12,3 | 22,5 | 21,8 | 18,9 | 5,9 | 24,2 | 9,3 | 13,1 | 13,7 |
| \bar{x} | 9,7 | 9,7 | 22,2 | | 13,7 | 16,1 | 21,4 | | 12,3 | 25,4 | 17,2 | | |
| \bar{x} | 13,9 | | | | 17,1 | | | | 18,3 | | | | |

F₁ = 11,9

F₂ = 17,0

F₃ = 18,3

NIR lata = 4,2

NIR frakcja = 4,2

lata·frakcje = 4,2

frakcje·obiekty = 12,6

Tabela 6. Udział % chromu w zawartości zbliżonej do ogólnej w glebie

Table 6. Percentage of pseudo-total chromium content in the soil

| Obiekt | 2002 | | | | 2003 | | | | 2004 | | | | \bar{x} |
|------------------|------|------|------|-----------|------|------|------|-----------|------|------|------|-----------|-----------|
| | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | F1 | F2 | F3 | \bar{x} | |
| 0 | 0,14 | 1,80 | 1,73 | 1,22 | 0,14 | 1,88 | 1,44 | 1,15 | 0,17 | 4,18 | 9,83 | 4,73 | 2,37 |
| Obornik+granulat | 0,12 | 3,76 | 0,52 | 1,47 | 0,12 | 3,42 | 0,43 | 1,32 | 0,57 | 3,48 | 7,12 | 3,72 | 2,17 |
| Osad+granulat | 0,54 | 6,92 | 0,44 | 2,63 | 0,14 | 2,75 | 1,22 | 1,37 | 0,09 | 4,94 | 9,09 | 4,71 | 2,90 |
| Granulat | 0,12 | 2,00 | 2,07 | 1,40 | 0,10 | 1,52 | 1,26 | 0,96 | 0,24 | 5,64 | 9,00 | 4,96 | 2,44 |
| \bar{x} | 0,23 | 3,62 | 1,19 | | 0,12 | 2,40 | 1,09 | | 0,27 | 4,56 | 8,76 | | |
| \bar{x} | 1,68 | | | | 1,20 | | | | 4,53 | | | | |

F₁= 0,21

F₂= 3,52

F₃= 3,68

NIR lata = 1,04

NIR frakcja = 1,04

NIR obiekty – n.i.

Wydaje się, że wprowadzone odpady nie przyczyniły się znacząco do wzrostu mobilnych form oznaczanych metali w glebie. Podobne spostrzeżenie wysunęli Gorlach i Gambuś [6]. Oznaczyli oni zbliżone ilości frakcji mobilnych w glebie po wniesieniu osadów ściekowych i obornika.

4. Podsumowanie

1. Stosowany granulatury otrzymany z osadów ściekowych z obornikiem, z osadami i bez nich nie powodował wzrostu zawartości Cd, Ni, Cr w glebie;
2. Stosowanie odpadów nie powodowały znacznego wzrostu mobilnych frakcji metali ciężkich w glebie;
3. Udział frakcji mobilnych metali w ogólnej zawartości modyfikowana była bardziej warunkami meteorologicznymi i właściwościami gleby wniesionymi odpadami.

Literatura

1. **An Y.-J., Kim Y.-M., Jeong S.-W.:** *Combined effect of Cooper, cadmium and lead upon cucumis salivus growth and bioaccumulation.* Sci. Total Environ. 326: 85-93, 2004.
2. **Asami T., Kubota M., Oriaksa K.:** *Distyribution of different fractions of cadium, zinc, lead and copper in unpolluted and polluted soil.* Water, Air ad Soil Pollution 83:187-194, 1995.
3. **Baran S., Oleszuk P., Żukowska G.:** *Zasoby i gospodarka odpadami organicznymi w Polsce.* Acta Agrophysica, 73, 17-34. 2002.
4. **Boruszko D., Butarewicz A., Dąbrowski W., Magrel L.:** *Badania nad ostatecznym wykorzystaniem odwodnionych osadów ściekowych do nieprzemysłowego wykorzystania.* Wyd. Politechnika Białostocka, ss.107, 2005.
5. **Filipek-Mazur B., Mazur K., Gondek K.:** *Zawartość metali ciężkich w glebie jako efekt zagrożenia osadami pochodzenia garbarskiego i ich kompostowanie.* Zesz. Probl. Podst. Nauk Roln. z. 467; 489-497, 1999.
6. **Gorlach E., Gambuś F.:** *Wpływ osadów ściekowych na zawartość metali ciężkich w glebie i roślinach oraz ich przemieszczanie się w profilu grupowym.* Zesz. Probl. Podst. Nauk Roln. 1999 z. 467; 505-511. 1999.
7. **Han F.X., Banin A., Kingery W.L., Triplett G.B., Zhou L.X., Zheng S.J., Ding W.X.:** *New approach to studiem of heavy metal redistribution in soil.* Advances in Environmental Research 8: 113-120. 2003.
8. **Kabata-Pendias A., Pendias H.:** *Biogeochemia pierwiastków śladowych.* Wyd. PWN Warszawa 1999.
9. **Karczewska A., Szerszeń L., Khydri J.:** *Frakcje niklu w glebach wytworzonych z różnych skał macierzystych Polski i Syrii.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 4486: 117-123. 1997.

10. **Kubica K., Robak J., Kubica S.:** *Otrzymywanie kompaktowych materiałów o charakterze użytkowym z popiołów lotnych osadów ściekowych.* Mat. Konf. II Międzynarodowa Konf. Naukowo-Techniczna nt.: Rekultywacja terenów zdegradowanych. 10-11.04.2003, AR Szczecin. 2003.
11. **Lipiński W., Bednarek W.:** *Występowanie kadmu i niklu w glebach o różnym składzie granulometrycznym.* Zesz. Probl. Post. Nauk Rol. 448a: 231-235. 1997.

Impact of Organic and Mineral-Organic Wastes on Heavy Metals Mobility in Soil

Abstract

Organic wastes make up considerable part in wastes produced in municipal economy and industry. Their quantity in Poland grows and the majority of them is land-filled. Municipal sewage sludge as well as industrial wastewater sludge belong to this group. The most important contradiction of applying sludge and other wastes is too high content of heavy metals and biological contamination.

The aim of undertaken investigations was an assessment of general content and mobility of selected metals in soil, in the result of the direct and sequent acting of processed and not processed organic wastes.

Investigations were conducted on the base of field experiment which was planted on soil produced from the average clay which pH was neutral in the year 2001. In autumn of 2001 on the plots of 40 m² 15 t/ha of manure + 230 kg of granulate produced from municipal sewage sludge, 7,5 t/ha of sludge from diary industry + 230 kg of granulate and 430 kg/ha of granulate was applied.

Granulate was produced at The Institute of Chemical Carbon Processing in Zabrze. Numerous investigations of sewage sludge conducted show, that it is poor in potassium (its content is not higher than 1% of dry matter). That is why it was decided initially to test possibility of preparation of granulated organic-mineral fertilizers the base of municipal sewage sludge and saltpetre (KNO₃).

Applied granulate obtained from sewage sludge with manure, with sludge and without it did not cause the growth of Cd, Ni, Cr content in the soil.

Application of wastes did not cause considerable growth of mobile fractions of heavy metals in the soil.

The part of mobile fractions of metals in general content was modified by meteorological conditions and proprieties of soil rather than wastes.