

## ZMIANY W POŁĄCZENIACH KADMU I MANGANU W OSADZIE ŚCIEKOWYM KOMPOSTOWANYM BEZ I Z DODATKIEM WAPNA

*M. Jakubus, W. Spychalski*

Katedra Gleboznawstwa, Pracownia Żyzności Gleby, Akademia Rolnicza

ul. Wojska Polskiego 71 F, 60-625 Poznań

e-mail: monja@owl.au.poznan.pl

**Streszczenie.** Metale ciężkie znajdujące się w osadach ściekowych charakteryzują się zróżnicowaną rozpuszczalnością zależną między innymi od odczynu osadów. W związku z tym podjęto badania dotyczące zmian w połączeniach Cd i Mn w osadzie ściekowym kompostowanym z i bez dodatku CaO. Doświadczenie przeprowadzono w warunkach inkubowanych w czasie 6 miesięcy. W oparciu o uzyskane dane stwierdzono zróżnicowane zachowanie się kadmu oraz manganu we frakcjach badanych materiałów kompostowych. Niezależnie od dodatku CaO i czasu inkubacji ilość Cd była największa we frakcjach: IV, VII, II, II, a Mn: IV, II, III i VII. Wpływ CaO i 6 miesięcznej inkubacji na rozmieszczenie Cd najsilniej uwidocznił się w jego 50% wzroście ilości we frakcji III oraz w 25% spadku zawartości we frakcji IV w porównaniu do ilości Cd w samym osadzie. Z kolei wzajemne oddziaływanie CaO i czasu kompostowania na zmiany w połączeniach Mn w badanych próbkach wyraziło się generalnym spadkiem ilości pierwiastka przy czym największa obniżka zawartości dotyczyła frakcji I (o 45%) i V (o 37%).

**Słowa kluczowe:** osad, kadm, mangan, analiza sekwencyjna, kompostowanie.

### WSTĘP

Ogólna zawartość metali ciężkich jest szybkim ale nie zawsze wystarczającym testem dla określenia rolniczej przydatności osadów ściekowych [9]. Jednakże wykorzystanie osadów powinno być uzależnione także od ruchliwości metali czyli od szybkości przechodzenia do roztworu glebowego, z którego są pobrane przez rośliny. W związku z tym obok określania ogólnych zawartości

metali ciężkich dodatkowo oznacza się ich różne chemiczne połączenia w osadach, ze szczególnym uwzględnieniem form rozpuszczalnych w wodzie i wymiennych.

Spośród licznie występujących pierwiastków w osadach dużą uwagę zwraca się na te, które łatwo tworzą kompleksy metaloorganiczne zwiększając swoją rozpuszczalność. Do nich między innymi należy kadm, któremu przypisuje się dużą bioprzyswajalność, nawet w warunkach regularnego wapnowania gleb [13]. Zgoła odmiennym zachowaniem w środowisku charakteryzuje się mangan, który generalnie tylko w warunkach odczynu kwaśnego wykazuje znaczną ruchliwość. Siła jego negatywnego oddziaływania na środowisko jest także mniejsza w porównaniu z kadmem, toteż niewiele jest prac tematycznie związanych z manganem występującym w osadach ściekowych. Niezależnie od właściwości jakie wykazują oba metale dodatek wapna zarówno do gleb jak i osadów, ma za zadanie między innymi ograniczyć ich ruchliwość. Podobną rolę przypisuje się kompostowaniu [5].

W związku z powyższym podjęto badania dotyczące określenia zmian w połączeniach kadmu i manganu w osadzie ściekowym kompostowanym bez i z dodatkiem tlenku wapnia.

## MATERIAŁ I METODY

Osad ściekowy wykorzystany w pracy pochodził z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Gnieźnie. Ich skład chemiczny prezentuje Tabela 1.

Doświadczenie przeprowadzono w okresie 6 miesięcznej inkubacji w warunkach temperatury pokojowej i 50–60% wilgotności masy kompostowej. Do 1 kg świeżej masy osadu ściekowego dodano CaO w ilości 50 g. Po dokładnym wymieszaniu materiały umieszczono w plastikowych pojemnikach o pojemności 1,5 kg. Każda z kombinacji była w 2 powtórzeniach. Próbkę materiału kompostowanego pobierano w dniu założenia doświadczenia i po jego ukończeniu tj. po 6 miesiącach. Próbkę wysuszono i zmielono wykonując następujące analizy chemiczne:

- pH w H<sub>2</sub>O metoda potencjometryczną,
- C org. metodą Tiurina,
- N og. metodą Kjeldahla,
- P metodą kolorymetryczną z metawanadanem (V) amonu,
- S metodą turbidymetryczną wg Butters'a i Chenery'ego [3],
- Ca i K metodą emisyjnej spektrometrii atomowej (ESA), a Mg metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) po wcześniejszym spopieleniu osadu w temperaturze 500°C i rozpuszczeniu popiołu w roztworze 6 mol·dm<sup>-3</sup> HCl,

- zawartość ogólną metali ciężkich oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA), po wcześniejszym spopieleniu próbki w temperaturze 450°C, rozpuszczeniu popiołu w kwasie fluorowodorowym i odparowaniu. Pozostałość po odparowaniu przeniesiono ilościowo roztworem 2 mol·dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>,
- analizę sekwencyjną metali ciężkich w badanych materiałach wykonano w oparciu o metodę sekwencyjnej ekstrakcji chemicznej wg Zeiena i Brümmera [14]. Ilości pierwiastków w poszczególnych frakcjach oznaczono również metodą AAS.

**Tabela 1.** Charakterystyka osadu ściekowego wykorzystanego w doświadczeniu**Table 1.** Characteristic of sewage sludge used in experiment

Parametr	Jednostka	Zawartość
pH	w H <sub>2</sub> O	7,9
Sucha masa	g·kg <sup>-1</sup>	345,9
Materia organiczna	g·kg <sup>-1</sup>	505,0
Corg.	g·kg <sup>-1</sup>	280,0
Nog.	g·kg <sup>-1</sup>	22,0
C:N		12,7:1
P	g·kg <sup>-1</sup>	22,4
K	g·kg <sup>-1</sup>	3,3
Ca	g·kg <sup>-1</sup>	33,4
Mg	g·kg <sup>-1</sup>	9,54
S	g·kg <sup>-1</sup>	12,5

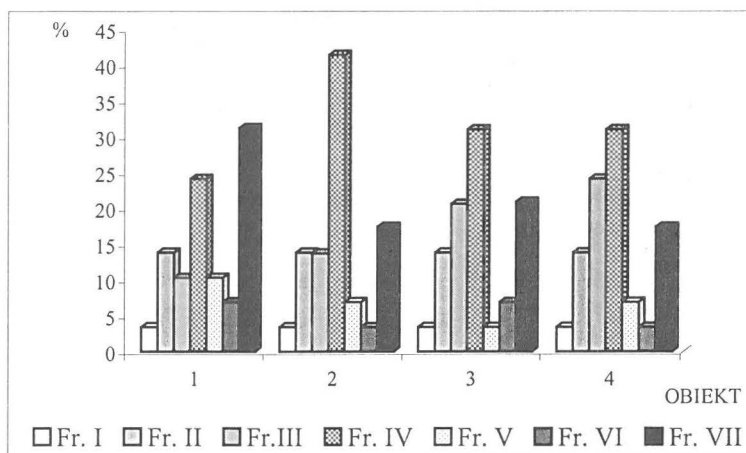
Wyniki przedstawione w pracy są średnimi z trzech powtórzeń.

W dniu założenia doświadczenia odczyn osadu wynosił pH = 7,4, a mieszaniny osadu + CaO – pH = 12,1. Po zakończeniu inkubacji pH przyjęło wartości 6,8 dla samego osadu i 10,3 dla mieszaniny z wapnem.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Osady ściekowe w procesie kompostowania podlegają szeregu procesom chemicznym w wyniku, których następują między innymi zmiany w połączeniach metali ciężkich. Kierunek tych zmian może być zróżnicowany, bowiem jak wykazano we wcześniejszych badaniach [8] same osady różnią się naturą tych połączeń. Jak wynika z danych przedstawionych w Tabeli 2 i 3 oba analizowane

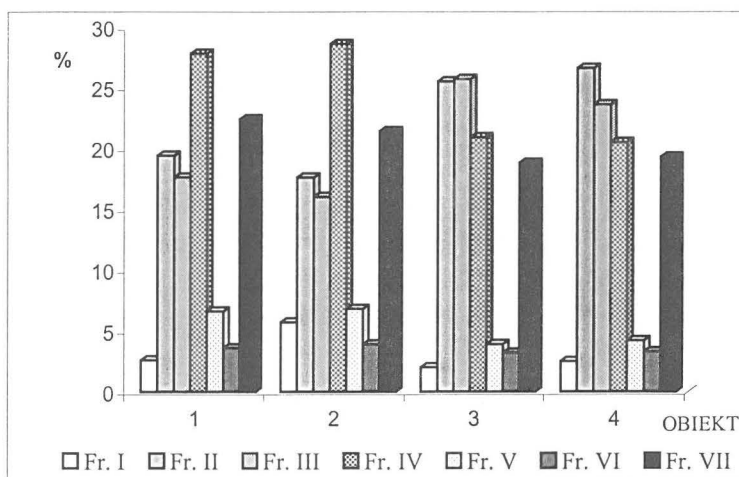
metale podlegały ilościowym zmianom zarówno w wyniku kompostowania jak i dodanego tlenku wapnia. Odzwierciedleniem powyższego zróżnicowania są procentowe udziały Cd (Rys. 1) oraz Mn (Rys. 2) we frakcjach badanych materiałów.



Rys. 1. Procentowy udział kadmu we frakcjach chemicznych badanych materiałów.

Fig. 1. Percentage share of cadmium in chemical fraction of investigated materials.

Opisy rysunków jak w Tabeli 2.



Rys. 2. Procentowy udział manganu we frakcjach chemicznych badanych materiałów.

Fig. 2. Percentage share of manganese in chemical fraction of investigated materials.

Opisy rysunków jak w Tabeli 2.

Jednakże analiza porównawcza obu pierwiastków ujawniała, iż kadm charakteryzował się znacznie mniejszą zmiennością w uzyskanych frakcjach badanych obiektów doświadczenia. Niezależnie od zastosowanego tlenku wapnia jak i czasu inkubacji osadów najwyższe procentowe udziały pierwiastka uzyskano z połączeniami organicznymi (Fr. IV) (średnio 31,9%), nierozpuszczalnymi (Fr. VII) (średnio 21,7%) oraz z tlenkami manganu (Fr. III) (średnio 16,3%) (Rys. 1). Stwierdzone w badaniach ilości kadmu w połączeniach organicznych i nierozpuszczalnych są porównywalne z danymi literaturowymi [6,8,11]. Mając na uwadze dużą rozpuszczalność Cd w środowisku wynikającą między innymi z preferencyjnego tworzenia kompleksów z kwasami fulwowymi, szczególnie przy wyższych wartościach pH [1,2,10] ujawnione duże ilości metalu w trudno rozpuszczalnych połączeniach należy uznać za korzystne. Opisany przez cytowanych autorów typ zachowania się kadmu w środowisku glebowym pośrednio został potwierdzony w badaniach własnych. Z jednej strony zawartości kadmu w połączeniach wodno rozpuszczalnych oraz łatwo rozpuszczalnych kompleksach metaloorganicznych (Fr. I) były najniższe i wynosiły na wszystkich badanych obiektach doświadczenia  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Tab. 2). Z drugiej zaś, ilości pierwiastka specyficznie adsorbowane (Fr. II) i związane z tlenkami manganu (Fr. III) były już znacznie wyższe, stanowiąc od 0,4 do  $0,6 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Tab. 2) niezależnie od obiektu doświadczenia. Szczególną wagę przypisuje się specyficznej adsorpcji Cd na tlenkach manganu. Jak wskazują badania Brümmera i in. [2] stabilność tego procesu jest niska, co wyraża się potencjalnie szybkim uwolnieniem metalu do roztworu glebowego. Istota tego zjawiska zostaje podkreślona w świetle uzyskanych wyników, które wskazują, iż pod wpływem dodatku CaO do osadu oraz 6 miesięcznej inkubacji ilość Cd we frakcji III wzrosła aż o 75% w stosunku do osadu kompostowanego samodzielnie (Tab. 2). W związku z powyższym określając dostępność kadmu dla roślin właściwa okazuje się być ocena połączeń o największej podatności metalu na rozpuszczalność a obejmująca frakcje od I do III.

Godnym odnotowania jest spadek ilości metalu o 25% w połączeniach organicznych osadu inkubowanego z dodatkiem tlenku wapnia (obiekt 4) w porównaniu z osadem bez takiego dodatku (obiekt 2) (Tab. 2). Powyższe dane mogą wskazywać na fakt, iż powszechnie wykonywana stabilizacja osadów wapnem celem unieruchomienia metali ciężkich w połączeniach trudno rozpuszczalnych w badanym osadzie nie spełniła swojego zadania w odniesieniu do kadmu.

**Tabela 2.** Zawartość kadmu we frakcjach badanych próbek [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]**Table 2.** Content of cadmium in fractions of investigated samples [ $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]

Obiekt doświadczenia	Frakcje							Ogólna zawartość
	I**	II	III	IV	V	VI	VII	
1*	0,1	0,4	0,3	0,7	0,3	0,2	0,9	2,9
2	0,1	0,4	0,4	1,2	0,2	0,1	0,5	2,9
3	0,1	0,4	0,6	0,9	0,1	0,2	0,6	2,9
4	0,1	0,4	0,7	0,9	0,2	0,1	0,5	2,9

1\* - osad ściekowy (os) w 1 dniu doświadczenia

2 - os po 6 miesiącach kompostowania

3- os + CaO w 1 dniu doświadczenia

4- os + CaO po 6 miesiącach kompostowania

I\*\* - wodno rozpuszczalna; II – specyficznie adsorbowana; III – połączeń metali ciężkich z tlenkami Mn; IV- połączeń organicznych; V – połączeń z amorficznymi tlenkami żelaza; VI – połączeń z krystalicznymi tlenkami żelaza; VII – residualna.

W oparciu o analizę wpływu 6 miesięcznego okresu kompostowania stwierdzono, iż czynnik czasu w sposób istotniejszy determinował zmiany w ilościach Cd we frakcjach badanych materiałów. Najsilniej wyraziło się to zwiększeniem ilości metalu o 71% w połączeniach organicznych w samym osadzie po okresie inkubacji (obiekt 2) w porównaniu z dniem założenia doświadczenia (obiekt 1) (Tab. 2). Z kolei w połączeniach trudno rozpuszczalnych (Fr.V i VI) oraz nie rozpuszczalnych (Fr. VII) zawartości Cd uległy zmniejszeniu na obiekcie 2, od 33 do 50 % (Tab. 2), w stosunku do obiektu 1. Podobny kierunek zmian ilościowych kadmu w poszczególnych frakcjach mieszaniny osadu z tlenkiem wapnia odnotowano pod wpływem 6 miesięcznej inkubacji. Jedyną różnicą był znaczny, bo 100% wzrost ilości metalu we frakcji V dla osadu inkubowanego z CaO (obiekt 4), w porównaniu z ilością stwierdzoną w 1 dniu doświadczenia (obiekt 3) (Tab. 2). Jednocześnie żaden z czynników doświadczenia nie wpłynął na zmianę ogólnych ilości kadmu.

Niewielki wzrost ogólnych zawartości stwierdzono natomiast dla manganu w przypadku osadów kompostowanych z CaO. Współdziałanie obu czynników doświadczenia znacznie silniej wpłynęło na zmiany w połączeniach manganu, co w sposób szczególny wyraziło się to w przypadku mieszaniny osadu i CaO kompostowanej 6 miesięcy (obiekt 4) (Tab. 3). W porównaniu z osadem inkubowanym bez

dotatku wapna na obiekcie 4 nastąpił wzrost ilości Mn we frakcji II o 54% oraz we frakcji III o 50%. Jednocześnie dla pozostałych frakcji odnotowano spadek zawartości metalu, przy czym największy o 45% był dla połączeń wodno rozpuszczalnych oraz łatwo rozpuszczalnych kompleksów metaloorganicznych (Fr.I) (Tab. 3). Zaprezentowane zmiany w rozdziale Mn we frakcjach osadu kompostowanego z tlenkiem wapnia potwierdzają dane z wcześniejszych badań nad tym pierwiastkiem w warunkach glebowych [7]. Również w nich stwierdzono obniżanie się manganu we frakcjach wodno rozpuszczalnych oraz wzrost w połączeniach z tlenkami manganu pod wpływem wapnowania.

**Tabela 3.** Zawartość manganu we frakcjach badanych próbek [ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]

**Table 3.** Content of manganese in fractions of investigated samples [ $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ]

Obiekt doświadczenia	Fracje							Ogólna zawartość
	I**	II	III	IV	V	VI	VII	
1*	6,1	44,5	40,3	63,7	15,0	8,3	51,1	229
2	14,0	43,0	39,1	69,9	16,5	9,5	52,0	244
3	5,2	63,4	64,0	52,1	9,9	8,2	46,2	249
4	6,3	66,3	58,8	51,1	10,4	8,4	47,7	249

1\*, I\*\* - objaśnienia jak w Tabeli 2.

Półroczny okres kompostowania zarówno samego osadu jak i z dodatkiem wapna generalnie wpłynął na wzrost ilości manganu w poszczególnych frakcjach uzyskanych na drodze chemicznej analizy sekwencyjnej. Najwyraźniej zostało to odzwierciedlone w połączeniach wodno rozpuszczalnych oraz łatwo rozpuszczalnych kompleksach metaloorganicznych (Fr. I), gdzie dla osadu inkubowanego samodzielnie wzrost był rzędu 129% (z 6,1 do 14,0  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) a dla mieszaniny osad + CaO stanowił 21% (z 5,2 do 6,3  $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) (Tab. 3). Ujawnione powyżej, znaczne ilości manganu rozpuszczalnego po 6 miesięcznym procesie inkubacji mogą być konsekwencją zwiększonej rozpuszczalności materii organicznej, głównie niskocząsteczkowych związków, które wykazują dużą łatwość w wiązaniu metali, szczególnie w warunkach pH obojętnego [12]. Na fakt znacznego udziału manganu w połączeniach ze związkami niskocząsteczkowymi materii organicznej osadów ściekowych wskazują badania Czeakały [4]. Jednakże niezależnie od czynników doświadczenia stwierdzono, iż dominujący procentowy udział manganu w badanych materiałach kompostowych został ujawniony głównie w połączeniach

organicznych (średnio 24,5%), specyficznie adsorbowanych (średnio 22,3%) oraz związanych z tlenkami manganu (średnio 20,7 %) (Rys. 2).

Reasumując, przedstawione wyniki wskazują, iż dodatek CaO do osadu oraz proces kompostowania spowodowały spadek ilości kadmu i manganu w połączeniach trudno i nie rozpuszczalnych. Jednocześnie odnotowano wzrost zawartości obu metali w związkach łatwo ulegających rozpuszczeniu, co wyraźniej zaznaczone zostało w przypadku manganu. Świadczyć to może o dużej aktywności i podatności na przemiany w środowisku zarówno kadmu jak i manganu w warunkach doświadczenia. Negatywnych konsekwencji tego zjawiska należy upatrywać głównie w możliwości wymywania kadmu i jego nadmiernej akumulacji w niższych poziomach gleby w wyniku długoletniego stosowania osadów ściekowych [10]. Z takimi skutkami wykorzystania rolniczego osadów ściekowych jak w przypadku kadmu nie należy liczyć się w odniesieniu do manganu. Pierwiastek ten należy do grupy mikroelementów niezbędnych dla roślin wobec czego uwalnianie jego większych ilości do roztworu glebowego może okazać się korzystne szczególnie na glebach z niedoborami tego składnika jak i dla roślin o wysokich wymaganiach w stosunku do niego.

#### WNIOSKI

1. Niezależnie od czynników doświadczenia największy procentowy udział kadmu stwierdzono w połączeniach organicznych, we frakcji residualnej oraz z tlenkami manganu. Z kolei mangan głównie występował w połączeniach organicznych, specyficznie adsorbowanych oraz w związkach z tlenkami manganu.
2. Półroczny okres kompostowania w sposób odmienny oddziaływał na zmiany w zawartości obu metali we frakcjach, powodując wzrost zawartości manganu oraz spadek ilości kadmu głównie w połączeniach trudno rozpuszczalnych.
3. W osadzie kompostowanym 6 miesięcy wraz z dodatkiem tlenku wapnia nastąpiły zmiany ilościowe manganu wyrażone obniżonymi zawartościami wyekstrahowanego metalu w poszczególnych frakcjach.

#### PIŚMIENNICTWO

- 1 **Almas A.R., McBride M., Singh B.R.:** Solubility and lability of cadmium and zinc in two soils treated with organic matter. *Soil Science*, 165, 3, 250-259, 2000.
- 2 **Brümmer G.W., Gerth J., Herms U.:** Heavy metal species, mobility and availability in soils. *Z. Pflanzenernaehr. Bodenk.*, 149, 382-390, 1986.



- 3 **Butters B., Chenery E.M.:** A rapid method for determination of the total sulphur in soils and plants. *Analist.*, 84, 239 – 245, 1959.
- 4 **Czekala J.:** Influence of sewage sludge fertilization on heavy metals content in the labile fraction of soil humic compounds. In: *Humic Substances and Organic Matter in Water, Soil and Sediments*. 10<sup>th</sup> International Meeting of the IHSS, 24 – 28 July 2000 Toulouse, proceedings 3, 1307-1310, 2000.
- 5 **Han F.X., Banin A., Triplett G.B.:** Redistribution of heavy metals in arid – zone soils under a wetting – drying cycle soil moisture regime. *Soil Science*, 166, 18-28, 2001.
- 6 **Hooda P.S., Alloway B.J.:** Changes in operational fractions of trace metals in two soils during two-years of reaction time following sewage sludge treatment. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 57, 287-311, 1994.
- 7 **Jakubus M., Czekala J., Bleharczyk A.:** Wpływ wieloletniego nawożenia na frakcje mikroelementów w glebie. *Zesz Probl. Post. Nauk Roln.*, 434, 443-448, 1996.
- 8 **Jakubus M., Czekala J.:** Heavy metal speciation in sewage sludge. *Polish Journal of Environmental Studies*, 10, 4, 245-250, 2001.
- 9 **Kabata-Pendias A., Piotrowska M., Galczyńska B., Dudka S.:** Chemiczne i biologiczne kryteria przydatności rolniczej odpadów przemysłowych i komunalnych, W: *Rolnicza przydatność odpadów przemysłowych i komunalnych*. IUNG Puławy, S (58), 5-70, 1987.
- 10 **McBride M.B., Richards B.K., Steenhuis T., Spiers G.:** Long – term leaching of trace elements in a heavily sludge – amended silty clay loam soil. *Soil Science*, 164, 9, 613-623, 1999.
- 11 **Rudd T., Lake D.L., Mehrotra I., Sterritt R.M., Kirk P.W.W., Campbell J.A., Lester J.N.:** Characterization of metal forms in sewage sludge by chemical extraction and progressive acidification. *The Science of the Total Environment*, 74, 149-175, 1988.
- 12 **Shuman L.M.:** Effect of organic waste amendments on zinc adsorption by two soils. *Soil Science*, 164, 3, 197-205, 1999.
- 13 **Weissenhorn I., Leyval C., Berthelin J.:** Bioavailability of heavy metals and abundance of arbuscular mycorrhiza in a soil polluted by atmospheric deposition from a smelter. *Biol. Fertile. Soils*, 19, 22-28, 1995.
- 14 **Zeien H., Brümmer G.W.:** Chemische Extraktionen zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Boden. *Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.*, 59,1, 505-510, 1989.

## CHANGES OF CADMIUM AND MANGANESE LINKAGES IN SEWAGE SLUDGE COMPOSTED WITH AND WITHOUT LIME

*M. Jakubus, W. Spychalski*

Department of Soil Science, Agricultural University  
ul. Wojska Polskiego 71 F, 60-625 Poznań  
e-mail: monja@owl.au.poznan.pl

**Summary.** Heavy metals located in sewage sludge are characterized by differential solubility among other things depending on sewage sludge reaction. According to this research concerning determination the changes in linkages of cadmium and manganese in sewage sludge composted with and without CaO have been taking up. The experiment was carried out in incubation conditions in time of six months. Differential behavior of Cd i Mn in fractions of investigated composted material was found on the basis of obtained data. Regardless of addition the CaO and incubation time, the highest percentage share of extracted Cd concerned the fractions IV, VII, III i II. However, in the case of Mn, it was revealed for the fractions IV, II, III i VII. The influence of CaO and six months incubation period on distribution the Cd appeared strongest in its 50% increase of quantity in fraction III and in 25% decrease of value in fraction IV in comparison to quantity of cadmium in sewage sludge composted itself. From the other hand, the interaction CaO and composting time on changes in links Mn in investigated samples, expressed itself in general decrease of element quantity and what is important the highest content reduction concerned fraction I (about 45%) and V (about 37%).

**Key words:** sludge, cadmium, manganese, sequential extraction, composting.