

WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI OSADÓW ŚCIEKOWYCH Z OCZYSZCZALNI
REGIONU WIELKOPOLSKI
Cz. II. ZAWARTOŚĆ WĘGLA I AZOTU WE FRAKCJACH
ZWIĄZKÓW PRÓCHNICZNYCH

J. Czekala

Katedra Gleboznawstwa, Pracownia Żyzności Gleby, Akademia Rolnicza
ul. Wojska Polskiego 71 F, 60-625 Poznań
e-mail: monja@owl.au.poznan.pl

Streszczenie. Badane osady ściekowe charakteryzowały się dużą zmiennością ilościową rozpuszczalnych substancji organicznych, które podlegały w stosunkowo małym stopniu ekstrakcji sekwencyjnej w: mieszaninie pirofosofranu sodowego i wodorotlenku sodowego (Fr. I), kwasu siarkowego (Fr. Ia) oraz wodorotlenku sodowego (Fr. II). W sumie ekstrakcji podlegało średnio 21,8% węgla organicznego. W wyekstrahowanych frakcjach materii organicznej przeważały związki organiczne niskocząsteczkowe o właściwościach kwasów fulwowych. Dominowały one przede wszystkim we frakcji połączeń labilnych (Fr. I), w której $C_{KH}:C_{KF}$ wynosił średnio 0,36, a wartości współczynnika $E_4:E_6$ były powyżej 7,0. Stwierdzono, że większej rozpuszczalności ulegały związki azotu (31,0% Nog.), których przeważający udział był we frakcji labilnej (82,3%) sumy N rozpuszczalnego.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, związki próchniczne, azot.

WSTĘP

Osady ściekowe to odpady zasobne w materię organiczną co stawia je w rzędzie nawozów niekonwencjonalnych, mogących odegrać dużą rolę w bilansie próchnicy glebowej [15]. Potwierdzają to wyniki badań [3,5,6,19], w których wykazano zmiany ilościowe i jakościowe związków próchnicznych gleb nawożonych osadami. Z wcześniejszych badań [3] wynika jednak, że substancja organiczna osadów podlega w stosunkowo małym stopniu rozkładowi a tym

samym może wolniej ulegać mineralizacji [11,12,19]. W większym stopniu rozkładowi ulegają związki azotu zawarte w osadach, chociaż wśród badaczy brak zgodności co do wielkości tego rozkładu [10,11,14,18].

Wydaje się, że jednym z powodów powyższych różnic może być skład osadów wynikający nie tylko z ich pochodzenia i metody oczyszczania ale również ze stopnia przetworzenia [2,17].

Celem pracy było zbadanie składu frakcyjnego substancji organicznej osadów oraz ilości azotu w nich zawartego.

MATERIAŁ I METODY

Do badań wybrano 16 próbek spośród 30, które są reprezentatywne dla danych oczyszczalni (Cz. I). Niektóre właściwości wybranych próbek podano w poniższej tabeli.

Tabela 1. Charakterystyka niektórych właściwości osadów ściekowych

Table 1. Characteristic of some properties of sewage sludge

Zawartość	Corg. g·kg ⁻¹ s.m.	Nog.	C:N	pH(H ₂ O)
średnia	291,1	34,1	9,8	7,5
SD	55,38	14,24	3,56	1,33
zakres	176,4-380,4	11,5-54,9	6,1-15,9	6,1-8,1

Skład frakcyjny substancji organicznej osadów uzyskano w oparciu o metodę analizy sekwencyjnej według schematu opracowanego przez Autora: alkohol: benzen (v/v 1:1) – 0,1 mol·dm⁻³ Na₄P₂O₇ + 0,1 mol·dm⁻³ NaOH (Fr. I) – 0,5 mol·dm⁻³ H₂SO₄ (Fr. Ia) - 0,1 mol·dm⁻³ NaOH (Fr. II).

Węgiel we frakcjach oznaczono metoda dela Rubia Pacheco w modyfikacji Andrzejewskiego [1], a azot metodą Kjeldahla. Poza tym we frakcji I oznaczono zawartość węgla kwasów huminowych (C_{KH}). Ilość węgla kwasów fulwowych (C_{KF}) obliczono z różnicy między C Fr. I – C_{KH} tej frakcji. Wykonano również pomiary spektrofotometryczne kwasów humusowych frakcji labilnej (KH + KF) przy długości fal 475 i 675 nm.

WYNIKI I DYSKUSJA

Schemat analizy sekwencyjnej uwzględniał ekstrakcję osadów mieszaniną alkoholu i benzenu, rozpuszczającą związki o charakterze tłuszczów, wosków i bitumin [13]. Związki te stanowiły od 7,4 do 25,6%, średnio 15,5% C organicznego osadu. Bliższą ich charakterystykę przedstawiono w innej pracy [7].

W niniejszej pracy zawarto wyniki badań dotyczące rozpuszczalnych frakcji materii organicznej osadów kolejno w mieszaninie pirofosforanu sodu i wodorotlenku sodu (Fr. I), kwasie siarkowym (Fr. Ia) oraz wodorotlenku sodu (Fr. II). Z danych wynika (Tab. 2), że materia organiczna osadów charakteryzowała się dużą odpornością na rozpuszczalność. Wskazuje na to ilość węgla rozpuszczalnego, którego średnia ilość wynosiła 63,5 g C, w zakresie od 24,7 do 121,7 g C·kg⁻¹ s.m. osadów. Stanowiło to średnio 21,8% Corg. osadów.

Interesującym wydaje się rozkład rozpuszczalnej substancji organicznej osadów między frakcjami. Zdecydowanie największy udział miały związki labilne, które uległy ekstrakcji mieszaniną pirofosforanu i wodorotlenku sodu. Zdaniem Kononowej [13] związki tej frakcji uważane są za najbardziej aktywną część próchnicy glebowej. Na frakcję labilną przypadało aż 80% węgla sumy rozpuszczalnych związków próchnicznych osadów, a ilość węgla tej frakcji stanowiła średnio 17,5% Corg. We frakcji tej znajdowały się przede wszystkim związki niskocząsteczkowe o charakterze kwasów fulwowych, które stanowił 73,6% C omawianej frakcji. Potwierdzeniem tego są wartości stosunku $C_{KH}:C_{KF}$ wynoszące średnio 0,36 w zakresie od 0,15 do 0,51 (Tab.3). Wyniki analizy spektrofotometrycznej dla kwasów humusowych (KH + KF) tej frakcji mierzone wartością E_{416} były powyżej 7, co jest cechą charakterystyczną właśnie dla kwasów fulwowych, i świadczy o małym skondensowaniu i ich „młodym” pochodzeniu [4].

Również Flis-Bujak i in. [9] stwierdzili, że w wyciągach związków humusowych wydzielonej frakcji labilnej osadów przeważały kwasy fulwowe w odróżnieniu od obornika, w którym dominujący udział miały kwasy huminowe.

Połączenia materii organicznej silniej związanej z częścią mineralną osadów stanowiły niewielką część w sumie frakcji rozpuszczalnych (Tab.2). Na połączenia Fr. Ia przypadało 1,2 % Corg., a na frakcję II 3,1 % Corg. osadów.

Większą rozpuszczalnością charakteryzowały się związki azotu (Tab.2), chociaż trend ich udziału w poszczególnych frakcjach był podobny do węgla. Na frakcję I przypadało średnio 25,5%, na frakcję Ia – 1,8%, a na frakcję II – 3,7% Nog. osadów (Tab.2). Oznacza to, że najbardziej rozpuszczalne połączenia azotu zawarte we frakcji labilnej stanowiły średnio 82,3% sumy azotu rozpuszczalnego.

Tabela 2. Zawartość węgla i azotu we frakcjach materii organicznej osadów**Table 2.** Content of carbon and nitrogen in organic matter fractions of sewage sludge

Wyszczególnienie	Zawartość		Procentowy udział C i N frakcji w Corg. i Nog. osadów
	Średnia	Zakres	
g·kg ⁻¹ s.m.			
C FRAKCJI			
Fr. I	51,2	18,7 – 88,5	17,5
SD	19,10		4,48
C _{KH}	13,5	4,80 – 27,2	4,6
SD	6,93		1,75
C _{KF}	37,7	13,9 – 61,3	12,9
SD	13,8		3,46
Fr. Ia	3,4	2,2 – 8,8	1,2
SD	1,59		0,50
Fr. II	8,9	3,8 – 24,4	3,1
SD	4,83		1,40
Suma	63,5	24,7 – 121,7	21,8
SD	24,2		5,76
N FRAKCJI			
Fr. I	8,71	5,37 – 19,32	25,5
SD	4,37		9,38
Fr. Ia	0,6	0,18 – 1,26	1,8
SD	0,28		1,11
Fr. II	1,26	0,39 – 2,78	3,7
SD	0,60		2,77
Suma	10,57	2,04 – 20,92	31,0
SD	4,89		9,61

Tabela 3. Stosunek $C_{KH}:C_{KF}$ oraz parametry spektrofotometryczne sumy labilnych związków próchnicznych frakcji I**Table 3.** $C_{KH}:C_{KF}$ ratio and spectrophotometric parameters of labile humic compounds sum of fraction I

Parametr	Zawartość		
	średnia	minimalna	maksymalna
E_{475}	0,721	0,483	0,946
$E_4:E_6$	7,83	5,56	12,00
$C_{KH}:C_{KF}$	0,36	0,15	0,51

Różnice ilościowe między związkami węgla i azotu w poszczególnych frakcjach miały wpływ na stosunki między obu składnikami (Tab.4). Szerokie zakresy przedstawionych wartości C:N we frakcjach wskazują na odmienną trwałość połączeń obu pierwiastków w osadach. Może to jednak rzutować na dynamikę i czas rozkładu osadów, bowiem wartość C:N jest jednym z istotnych parametrów mających wpływ na rozkład materii organicznej i humifikacji tworzących się związków próchnicznych [15].

Tabela 4. Stosunki C:N we frakcjach rozpuszczalnych związków organicznych osadów**Table 4.** Ratios C: N in soluble fractions of organic compounds of sludge

Zawartość	Frakcje			Osad
	I	Ia	II	
Średnia	5,87	5,66	11,56	9,8
Minimalna	3,16	2,44	2,40	6,1
Maksymalna	11,60	14,93	20,00	15,9

W świetle uzyskanych wyników można domniemać, że osady ściekowe są materiałem organicznym wolno ulegającym rozkładowi. Tempo tego rozkładu będzie zależało przede wszystkim od ilości związków węgla i azotu w połączeniach labilnych. Ma to przede wszystkim znaczenie dla drobnoustrojów, które łatwo wykorzystują oba składniki. Mała rozpuszczalność związków organicznych osadów jest jednak ich cechą charakterystyczną, co potwierdzono w innych badaniach [9]. Autorzy wykazali, że blisko 80% Corg. osadów było odporne na utlenienie chemiczne. Skutkiem tego może być właśnie słabsza mineralizacja związków węgla osadów [11]. Badacze ci stwierdzili również większą podatność związków azotu na mineralizację. Potwierdzają to wyniki badań wegetacyjnych Czechały [6].

Stosując osady ściekowe jako źródło węgla i azotu należy mieć na uwadze ich małą podatność na rozkład. W związku z tym istnieje potrzeba poddania osadów procesom uszlachetniającym (np. kompostowanie), w wyniku których zwiększa się ich aktywność biologiczna. Stwarza to realną możliwość poprawy niektórych właściwości fizycznych i chemicznych osadów, dzięki czemu zawarte w nich składniki organiczne i mineralne mogą być szybciej włączone w cykl przemian glebowych. Dotyczy to między innymi próchnicy glebowej, której kwasy huminowe wykazują podobną budowę do KH osadów [8,16].

WNIOSKI

1. Na podstawie danych stwierdzono, że znaczna część związków organicznych osadów ściekowych nie uległa ekstrakcji, a największy udział wśród wyekstrahowanych związków próchnicznych stanowiły labilne, nisko-cząsteczkowe połączenia o właściwościach kwasów fulwowych.
2. W świetle wyników badań większą podatnością na rozpuszczalność charakteryzowały się związki azotu (31% Nog.) niż węgla (25,5 % Corg.).

PIŚMIENICTWO

1. **Andrzejewski M.:** Wpływ nawożenia organicznego na przemiany związków próchnicznych w glebie. Prace Kom. Nauk Roln. i Kom. Nauk Leśn. PTPN, XI,1, 3-48, 1962.
2. **Baran S., Flis-Bujak M., Kwiecień J.:** Zmiany zawartości ołowiu, cynku i miedzi oraz substancji organicznej w glebach lekkich nawożonych osadami ściekowymi i ich wpływ na rośliny. Cz.IV. Mineralizacja substancji organicznej osadów i jej wpływ na rozpuszczalność metali ciężkich. Ann. UMCS, Lublin XLV, 17, sec. E, 149 – 160, 1990.
3. **Baran S., Flis-Bujak M., Żukowska G.:** Przemiany substancji organicznej w glebie lekkiej używanej osadem ściekowym. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 409, 59 – 64, 1993.
4. **Chen Y., Senesi N., Schnitzer M.:** Information provided on humic substances by E_4/E_6 ratios. Soil Sci. Soc. Am. J., 11, 352 – 358, 1977.
5. **Czekała J.:** Osady ściekowe źródłem materii organicznej i składników pokarmowych. Folia Univ. Agric. Stetin. 200, Agricultura (77), 33– 38, 1999.
6. **Czekała J.:** Wartość próchnicotwórcza i działanie nawozowe osadu ściekowego, Folia Univ. Agric. Stetin. 211, Agricultura (84), 75 – 80, 2000.
7. **Czekała J., Pisarek I.:** Zawartość związków rozpuszczalnych w mieszaninie alkohol:benzen w osadach ściekowych. (w druku)

8. **Czekala J., Jakubus M., Mocek A., Owczarzak W.:** Humus – forming value and properties of humic compounds formed during incubation of tobacco dust with lime and sewage sludge. In: Humic substances in ecosystems. Ed. Zaujec A., Gonet S.S., Bielek P., Nitra 2, 77 – 81, 1998.
9. **Flis-Bujak M., Baran S., Żukowska G.:** Właściwości materii organicznej wybranych odpadów o charakterze nawozowym. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln. 437, 147 – 152, 1996.
10. **Garau M.A., Felipo M.T., Ruis de Villa M.C.:** Nitrogen mineralization of sewage sludges in soils. J. Environ. Qual., 15 (3), 225 – 228, 1986.
11. **Iakimenko O., Ottabong E., Sadovnikova L., Persson J., Nilsson J., Orlov D., Ammosova Y.:** Dynamic transformation of sewage sludge and farmyard manure components. 1. Contact of humic substances and mineralization of organic carbon and nitrogen in incubated soils. Agriculture, Ecosystems and Environment, 58, 121- 126, 1996.
12. **Kalembsa S., Kuziemska B.:** Wpływ dawki terminu stosowania osadów na plon siana oraz wartość współczynnika wykorzystania azotu i fosforu z osadów. Folia Univ. Agric. Stetin. 200 Agricultura (77), 121 - 124, 1999.
13. **Kononowa M.:** Substancje organiczne gleby. PWRiL, 1968.
14. **Lindemann W.C., Cardenas M.:** Nitrogen mineralization potential and nitrogen transformation of sludge – amended soil. Soil Sci. Soc. Am. J. 48, 1072 – 1077, 1984.
15. **Mazur T.:** Rozważania o wartości nawozowej osadów ściekowych. Zesz. Probl. Post. Nauk Roln., 437, 13-22, 1996.
16. **Pisarek I.:** Wpływ nawożenia osadami ściekowymi na koncentrację metali ciężkich, niektóre parametry chemiczne i właściwości substancji humusowych gleby lekkiej. Folia Univ. Agric. Stetin. 211, Agricultura (84), 399– 404, 2000.
17. **Stępień W., Szulc W., Mercik S.:** Ocena wartości nawozowej surowego i uzdatnionego osadu ściekowego. Folia Univ. Agric. Stetin. 211, Agricultura (84), 13 - 18, 2000.
18. **Wisemann J.T., Zibilske L.M.:** Effect of sludge application sequence on carbon and nitrogen mineralization in soil. J. Environ. Qual., 17 (2), 334 – 339, 1988.
19. **Żukowska G., Flis-Bujak M., Baran S.:** Zmiany zawartości labilnych frakcji substancji organicznej w glebie lekkiej nawożonej osadami ściekowymi. Folia Univ. Agric. Stetin. 200, Agricultura (77), 429– 436, 1999.

SELECTED PROPERTIES OF SEWAGE SLUDGE FROM SEWAGE
TREATMENT PLANTS IN WIELKOPOLSKA
PART. II. CONTENT OF CARBON AND NITROGEN IN FRACTIONS OF HUMIC
COMPOUNDS

J. Czekala

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

Summary. The examined sewage sludge was characterised by a considerable quantitative variability of soluble organic compounds which underwent a relatively low sequence extraction in mixture: $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ (Fr. I), solution $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (Fr. Ia) and $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ (Fr. II). An average of 21,8% of organic C underwent extraction, which was dominated by low-molecular organic compounds characterised by fulvic acid properties. They were found dominant especially in the fraction of labile bonds in which averaged $C_{KH}:C_{KF}$ 0,36, while the value of $E_4:E_6$ coefficient was above 7. It was found, that nitrogen compounds underwent bigger solubility (31,0% Nog). Moreover their share in labile fraction of soluble nitrogen sum was predominant (82,3%).

Key words: sewage sludge, humic compounds, nitrogen.