

Zygmunt M. Gusiatin<sup>1</sup>, Dorota Kulikowska<sup>1</sup>

## PRZEMIANY SUBSTANCJI HUMUSOWYCH, AZOTU ORAZ FORM METALI CIĘŻKICH W OSADACH ŚCIEKOWYCH KOMPOSTOWANYCH W MIESZANINIE Z ODPADAMI LIGNOCELULOZOWYMI

**Streszczenie.** Celem pracy była ocena wpływu kompostowania osadów ściekowych z odpadami lignocelulozowymi na przemiany materii organicznej, w tym substancji humusowych, związków azotu oraz zawartość metali ciężkich i ich form chemicznych. Proces prowadzono w układzie dwustopniowym (1<sup>o</sup> napowietrzany bioreaktor, 2<sup>o</sup> okresowo przetrucana pryzma). Wykazano, że w wyniku kompostowania nastąpił ubytek materii organicznej z 615,9 g/kg s.m. do 486,6 g/kg s.m., ale wzrosła zawartość substancji humusowych, w tym głównie kwasów huminowych (z 93,3 mg C/g mat. org. do 182,3 mg C/g mat. org). W dojrzałym kompoście azot mineralny występował głównie w postaci azotu azotanowego, a stosunek  $N_{NH_4}/N_{NO_3}$  kształtował się na poziomie 0,07. Całkowita zawartość miedzi, cynku, niklu, ołowiu i kadmu nie przekraczała wartości normatywnych. W wyniku kompostowania nastąpiła redystrybucja form metali ciężkich, a w dojrzałym kompoście, w porównaniu ze wsadem, największe zmniejszenie mobilności metali (jako  $M_p$ ) odnotowano dla cynku (z 48,3% do 41,6%) oraz miedzi (z 7,2% do 1,6). Dodatkowo, dla wszystkich metali nastąpiło zwiększenie siły ich wiązania (jako  $I_R$ ) z 0,48 do 0,59 dla Cu, z 0,19 do 0,21 dla Zn, z 0,79 do 0,87 dla Ni oraz z 0,47 do 0,56 dla Pb.

**Słowa kluczowe:** osady ściekowe, kompost, substancje humusowe, metale ciężkie, formy metali.

### WPROWADZENIE

Nowe regulacje prawne zdecydowanie ograniczają możliwość deponowania osadów ściekowych na składowiskach odpadów komunalnych. Jednym z rozwiązań tego problemu, zwłaszcza w przypadku małych i średnich oczyszczalni, może być unieszkodliwianie osadów w wyniku kompostowania.

Kompostowanie jest procesem wielofunkcyjnym, zapewniającym stabilizację osadów, zniszczenie organizmów chorobotwórczych, redukcję masy i zawartości wody. Powstały kompost może być wykorzystywany jako materiał rekultywacyjny i nawozowy, można go też stosować w celu poprawy struktury gleb oraz zwiększenia

---

<sup>1</sup> Katedra Biotechnologii w Ochronie Środowiska, Wydział Nauki o Środowisku, Uniwersytet Warmińsko-Mazurski w Olsztynie, ul. Słoneczna 45G, 10-907 Olsztyn-Kortowo, e-mail: dorotak@uwm.edu.pl

zawartości próchnicy glebowej. Dlatego, z rolniczego punktu widzenia, w kompoście ważna jest nie tylko ogólna zawartość węgla i składników mineralnych, ale też substancji humusowych. Substancje humusowe stanowią jeden z najważniejszych składników gleb i w dużym stopniu wpływają na ich właściwości. W niniejszej pracy określono udział poszczególnych frakcji humusu, tj. substancji humusowych, kwasów fulwowych i huminowych w kompoście, co może dostarczyć informacji o rodzaju egzogennych związków organicznych wprowadzanych do gleb razem z kompostem.

Jednym z warunków dopuszczenia kompostu do obrotu jest dotrzymanie normatywnych stężeń metali ciężkich, głównie chromu, kadmu, niklu, ołowiu i rtęci. Jednakże ogólna zawartość metali ciężkich nie jest miarodajnym wskaźnikiem oceny ich biodostępności. Takiej oceny można dokonać przez oszacowanie udziału metali w formach mobilnych lub niemobilnych [5]. Oprócz określenia całkowitej zawartości metali oraz ich form chemicznych, wyznaczono również wskaźniki mobilności  $M_f$  i stabilności metali  $I_R$ , które do tej pory stosowano głównie do oceny stopnia migracji i siły wiązania metali w glebach [3, 18]. Określenie tych wskaźników dla kompostu pozwoli ocenić ryzyko potencjalnego uwalniania metali do środowiska gruntowo-wodnego w przypadku jego stosowania jako materiału nawozowego i strukturotwórczego.

## METODYKA BADAŃ

### Charakterystyka wsadu

Kompostowano osady odwodnione na prasie filtracyjnej z oczyszczalni ścieków komunalnych pracującej w systemie SBR. Ze względu na małą porowatość, wysoką zawartość wody (89%) oraz zawężony stosunek C/N (11,2), osady mieszano z odpadami lignocelulozowymi w proporcjach (w/w): osady ściekowe 60%, zaszczerpienie 5% (dojrzały kompost z poprzedniej serii badawczej), zrębki drewniane 20%, słoma rzepakowa 15%. Wprowadzenie wymienionych materiałów umożliwiło uzyskanie odpowiedniej struktury kompostowanej masy, obniżenie zawartości wody do ok. 70% oraz rozszerzenie stosunku C/N do 21.

W analizowanych osadach ściekowych, nie stwierdzono obecności bakterii chorobotwórczych z rodzaju *Salmonella* oraz żywych jaj pasożytów jelitowych (*Ascarsis* sp., *Trichuris* sp., *Toxocara* sp.).

### Charakterystyka urządzeń do kompostowania

Kompostowanie prowadzono w układzie dwustopniowym, gdzie 1<sup>o</sup> stanowił napowietrzany bioreaktor, a 2<sup>o</sup> – okresowo przierzucana pryzma. Bioreaktor, o objętości 1 m<sup>3</sup>, wyposażony był w system napowietrzający, składający się ze skrzyni napowietrzającej, wentylatora oraz rotametri. Intensywność napowietrzania regulowano za pomocą falownika sprzężonego z napędem wentylatora. W bioreaktorze zamontowano

3 czujniki temperaturowe, co umożliwiło odczyt temperatury z dokładnością do 0,1°C. Zawartość bioreaktora była przykryta 10 cm warstwą dojrzałego kompostu oraz folią, co ograniczało parowanie wody oraz emisję odorów.

Szczegółowy opis bioreaktora przedstawiono w pracy Kulikowskiej i Klimiuk [7]. Świeży kompost, o niskim stopniu humifikacji, kierowano do drugiego układu (pryzmy), w którym następowało dojrzewanie kompostu i humifikacja materii organicznej.

### **Warunki kompostowania**

Kompostowanie trwało 170 dni, w tym faza mineralizacji oraz higienizacji w napowietrzonym reaktorze 10 dni i dojrzewania na pryzmie 160 dni.

Zgodnie z założeniami ilość wprowadzanego do bioreaktora powietrza utrzymywano na poziomie 0,5–1 dm<sup>3</sup>/kg·min i regulowano w zależności od temperatury w kompostowanej masie. Zawartość wody utrzymywano w granicach 60–70%.

Podczas kompostowania w bioreaktorze, w ciągu pierwszych dwóch dni procesu, odnotowano wzrost temperatury z 29°C do 58°C, co świadczy o intensywności rozkładu substancji organicznych. W kolejnych ośmiu dniach eksperymentu temperatura utrzymywała się na poziomie 60–65°C (faza termofilna), dzięki czemu nastąpiła higienizacja wsadu.

### **Metody analityczne**

W kompostowanym wsadzie oraz dojrzałym kompoście określono zawartość:

- substancji organicznych (PN-Z-15011-3:2001),
- azotu Kjeldahla (PN-Z-15011-3:2001),
- azotu amonowego (PN-C-04576-15), azotynowego (PN-C-04576-06) i azotanowego (PN-C-04576-08).
- węgla organicznego w labilnych (SH-l) i stabilnych (SH-s) substancjach humusowych frakcji fulwowej (FF) oraz labilnych (KH-l) i stabilnych (KH-s) kwasach huminowych,
- metali ciężkich oraz ich form chemicznych.

### **Całkowite zawartości metali**

Próbki kompostu mineralizowano mikrofalowo w piecu MarsXPRESS (CEM Corporation, USA). Kompost traktowano stężonym kwasem solnym i azotowym w proporcji 3:1 (v/v) i po upływie 16 h poddawano mineralizacji mikrofalowej przez 30 min. w temperaturze 170°C i ciśnieniu 170 psi. Ekstrakty dekantowano przez sączki bibułowe typu Whatman 40 (średnica porów 8 μm), sączono do szklanych kolb miarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup> i uzupełniano wodą destylowaną do kreski. Całkowite zawartości metali oznaczano na spektrometrze absorpcji atomowej typu AA 280 FS (Varian, Australia).

## Oznaczanie form chemicznych metali w kompoście

Oznaczono 4 formy chemiczne metali zgodnie z metodyką Rauerta i in. [10], tj. jonowymienną, redukcyjną, organiczną oraz pozostałościową. Procedurę ekstrakcji sekwencyjnej metali przedstawiono w tabeli 1.

Zawartość metali w poszczególnych formach oznaczano na spektrometrze absorpcji atomowej typu AA 280 FS (Varian, Australia) stosując roztwory kalibracyjne zawierające określony roztwór ekstrahujący.

**Tabela 1.** Procedura ekstrakcji sekwencyjnej metali  
**Table 1.** The procedure of metal sequential extraction

Etap	Forma	Ekstraktant	Warunki ekstrakcji
1	Jonowymienna i rozpuszczalna w kwasach (F1)	0,11 M $\text{CH}_3\text{COOH}$	m/V = 1/40 wytrząsanie: 16 h, 150 obr./min., T = 22-24°C wirowanie: 10 min., 8000 obr.
2	Redukcyjna (F2)	0,5 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$	m/V = 1/40 wytrząsanie: 16 h, 150 obr./min., T = 22-24°C wirowanie: 10 min., 8000 obr.
3	Organiczna związana z siarczkami (F3)	30% $\text{H}_2\text{O}_2$	m/V = 1/10 czas reakcji: 1 h, temp. pokojowa czas inkubacji: 2 h 85°C (łaźnia wodna) x 2
		1 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	m/V = 1/50 wytrząsanie: 16 h, 150 obr./min., T = 22-24°C wirowanie: 10 min., 8000 obr.
4	Pozostałościowa (F4)	$\text{HCl}/\text{HNO}_3$ (3:1)	mineralizacja mikrofalowa

## Ekstrakcja substancji humusowych SH i kwasów huminowych KH

Szczegółową procedurę ekstrakcji substancji humusowych (SH) i kwasów huminowych podano w pracy Kulikowskiej i Klimiuk [7]. Dwustopniowa ekstrakcja substancji humusowych pozwoliła na uzyskanie dwóch rodzajów kwasów huminowych, tj. labilnych i stabilnych. Kwasy huminowe labilne (ekstrahowane 0,1 M  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  o pH 7) są słabo związane z mineralną częścią gleby, zbliżone swą naturą bardziej do kwasów fulwowych. Kwasy huminowe stabilne (ekstrahowane z kompostu za pomocą 0,1 M NaOH) są w silniejszym stopniu związane z frakcją mineralną gleby.

## INTERPRETACJA WYNIKÓW

### Wskaźnik mobilności metali ( $M_p$ )

Zmiany mobilności metali w kompoście oceniano na podstawie tzw. wskaźnika mobilności,  $M_p$ , definiowanego jako stosunek stężenia metalu w formie mobilnej do sumy stężeń metalu we wszystkich formach chemicznych. W zależności od przyjętej procedury sekwencyjnej ekstrakcji, więcej niż jedna forma chemiczna metalu może

być uznana za mobilną. W przypadku sekwencyjnej ekstrakcji BCR, wskaźnik mobilności  $M_f$  wyraża się następującym równaniem:

$$M_f = \frac{F1}{F1 + F2 + F3 + F4} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

F1 – stężenie metalu w formie jonowymiennej i rozpuszczalnej w kwasie (mg/kg)

F1-F4 – suma stężeń metalu w formach odpowiednio jonowymiennej i rozpuszczalnej w kwasie, redukcyjnej, organicznej i pozostałościowej (mg/kg)

Wskaźnik mobilności jest powszechnie stosowany do oceny stopnia migracji metali w glebach. Przyjmuje się, że im wyższa wartość wskaźnika  $M_f$ , tym większa mobilność danego pierwiastka. W przypadku kompostów, wskaźnik ten pozwala ocenić ich jakość biorąc pod uwagę kryterium oceny, jakim jest zagrożenie środowiskowe powodowane możliwością zwiększenia puli mobilnych form metali w glebie pochodzących z kompostu wykorzystywanego jako nawozu organicznego.

### Wskaźnik stabilności metali ( $I_R$ )

Informuje o sile wiązania metali z mineralno-organicznymi składnikami gleb w czasie, jaki upłynął od momentu zanieczyszczenia i może przyjmować wartości w przedziale  $0 \geq I_R \geq 1$ . Gdy metal występuje w formie łatwo rozpuszczalnej i wymiennej, wówczas wartość  $I_R$  jest bliska zeru. W przypadku gdy  $I_R \approx 1$ , metal dominuje w formach stabilnych, głównie w pozostałościowej. Wartości pośrednie  $I_R$  pomiędzy zerem a jednością wskazują na zróżnicowany udział metalu zarówno w formach mobilnych jak i stabilnych. Wskaźnik  $I_R$  zdefiniowany przez Han i in. [3] wyraża się wzorem:

$$I_R = \sum_{i=1}^k i^2 F_i / k^2 \quad (2)$$

gdzie:

$i$  – oznacza kolejny etap ekstrakcji sekwencyjnej,

$k$  – maksymalną liczbę ekstrakcji (w procedurze BCR  $k = 4$ ),

$F_i$  – procentową zawartość metalu w  $i$ -tej formie chemicznej.

## OMÓWIENIE I DYSKUSJA WYNIKÓW BADAŃ

### Zawartość materii organicznej i substancji humusowych

W kompostowanym wsadzie zawartość materii organicznej wynosiło 615,9 g/kg a w dojrzałym produkcie – 486,6 g/kg. Znacznie mniejsza zawartość materii organicznej w dojrzałym kompoście, w porównaniu ze wsadem, jest skutkiem intensywnej mineralizacji łatwo rozkładalnych związków organicznych w początkowej fazie procesu. W fazie dojrzewania natomiast, przemiany materii organicznej prowadzą

do powstania związków wielkocząsteczkowych o charakterze kwasów organicznych (humifikacja). Udział substancji humusowych jest ważny z rolniczego punktu widzenia gdyż kompost wprowadzany do gleb zwiększa zawartość próchnicy poprawiając jakość gleb, zwłaszcza lekkich.

Wyniki badań wskazują na znaczne zawartości substancji humusowych SH i kwasów huminowych KH już we wsadzie (tab. 2), co prawdopodobnie było związane z dużym udziałem osadów ściekowych (60%). Ponieważ w procesie oczyszczania ścieków oprócz mineralizacji materii organicznej zachodzi jej humifikacja, osady ściekowe są zasobne w produkty rozkładu, głównie humus i białka. Dużą zawartość kwasów huminowych w osadach ściekowych (109,3 mg C/g) potwierdzają wyniki uzyskane przez Unsal i Ok [16].

W dojrzałym kompoście zawartość SH i KH-s wynosiło 226,4 mg C/g mat. org. i 182,3 mg C/g mat. org., co oznacza, że w ciągu 170 dni procesu zawartość substancji humusowych wzrosła prawie 1,5-krotnie, a kwasów huminowych – 2-krotnie. Zwiększenie zawartości kwasów huminowych w porównaniu z substancjami humusowymi świadczy o tym, że podczas kompostowania oprócz tworzenia substancji humusowych następuje intensywne polimeryzacja kwasów fulwowych do huminowych. Potwierdzają to również zawartości FA, niższe w dojrzałym kompoście, w porównaniu ze wsadem (tab. 2).

**Tabela 2.** Zawartości materii organicznej oraz substancji humusowych we wsadzie i dojrzałym kompoście

**Table 2.** The concentration of organic matter and humic substances in the feedstock and mature compost

Rodzaj próby	Materia organiczna [g/kg s.m.]	SH [mg C/g mat.org.]	FA [mg C/g mat.org.]	KH-l [mg C/g mat.org.]	KH-s [mg C/g mat.org.]
Wsad	615,9	154,8	56,43	5,07	93,3
Dojrzały kompost	486,6	226,4	37,47	6,63	182,3

SH – substancje humusowe; KF – kwasy bulwowe; KH-l – kwasy huminowe labilne; KH-s – kwasy huminowe stabilne.

Należy podkreślić, że zarówno we wsadzie jak i w dojrzałym kompoście, dominowały KH-s, zawartość KH-l kształtowała się na poziomie 5–7 mg C/g mat. org. Według Schnitzer i Schuppli [13] oraz Giegużyńskiej i in. [2] kwasy huminowe stabilne charakteryzują się większymi masami cząsteczkowymi o alifatycznym charakterze, w porównaniu do niskocząsteczkowych i bardziej aromatycznych, kwasów huminowych labilnych.

### Stężenia i formy azotu

Podczas kompostowania następują zmiany zawartości węgla i azotu, wskutek czego obserwuje się zawężenie stosunku C/N. Przyjmuje się, że w dojrzałym kom-

poście proporcja węgla do azotu powinna być zbliżona do 10:1, a więc taka, jaka występuje w próchnicy. Jednak biorąc pod uwagę różnorodność kompostowanych odpadów, powyższe kryterium ma wyłącznie orientacyjny charakter. W badaniach własnych odnotowano zawężenie proporcji C/N z 23,2:1 we wsadzie do 11,4:1 w dojrzałym kompoście (tab. 3). Podobne wartości stosunku C/N w kompoście z osadów ściekowych odnotowali Jouraiphy i in. [6], a nieco wyższe (16-18) – Wang i in. [17] podczas kompostowania obornika ze słomą.

**Tabela 3.** Zawartość związków azotu we wsadzie oraz dojrzałym kompoście  
**Table 3.** The concentration of nitrogen compounds in the feedstock and mature compost

Rodzaj próby	C/N*	N <sub>NH4</sub> [mg/kg s.m.]	N <sub>NO3</sub> [mg/kg s.m.]	N <sub>NH4</sub> /N <sub>NO3</sub>
Wsad	23,2	1132,6	35,6	31,8
Dojrzały kompost	11,4	112,4	1432,4	0,07

\* liczony jako stosunek ogólnego węgla organicznego do azotu ogólnego (OWO/N<sub>og.</sub>).

Kompostowany wsad charakteryzował się dużą zawartością azotu amonowego, zaś małą azotu azotanowego (tab. 3). W czasie kompostowania, dużą zawartość azotu amonowego odnotowuje się zwykle na początku procesu, kiedy rozkład substancji organicznych jest najbardziej intensywny, a amoniak jest uwalniany w wyniku hydrolizy związków organicznych zawierających azot. W dalszym etapie procesu, zawartość azotu amonowego maleje, głównie na skutek wydmuchiwanie lub utlenienia do azotanów. Dlatego przyjmuje się, że jednym z kryteriów oceny dojrzałości kompostu jest proporcja pomiędzy nieorganicznymi formami azotu, tj. azotem amonowym i azotanowym. Dane literaturowe wskazują, że jednym ze wskaźników dojrzałości kompostu jest stosunek N<sub>NH4</sub>/N<sub>NO3</sub> mniejszy od 1. W niniejszych badaniach, w dojrzałym kompoście stosunek N<sub>NH4</sub>/N<sub>NO3</sub> wyniósł 0,07. Podobne wartości (<1) uzyskali Sanchez-Monedero i in. [12] oraz Jouraiphy i in. [6].

### Wpływ kompostowania na zawartość metali ciężkich i ich form chemicznych

Badania wykazały, że zarówno we wsadzie surowcowym jak i dojrzałym kompoście metale występowały w znacznie mniejszych zawartościach niż normatywne (tab. 4).

Podczas kompostowania zawartości metali ciężkich mogą wzrastać lub maleć [19]. Zmniejszenie zawartości metali jest powodowane ich wyflukowaniem, a wzrost ubytkiem masy na skutek mineralizacji materii organicznej. Według Hsu i Lo [4] na wzrost zawartości metali w kompoście może mieć wpływ zarówno technologia kompostowania, jak i jakość kompostowanych surowców.

Zawartości miedzi w dojrzałym kompoście były mniejsze niż we wsadzie, a cynku, niklu i ołowiu większe. Odmienne wyniki uzyskali Castaldi i in. [1]. Według autorów

**Tabela 4.** Całkowite zawartości metali (w mg/kg sm) we wsadzie oraz dojrzałym kompoście  
**Table 4.** Total metal concentrations (in mg/kg d.w.) in the feedstock and mature compost

Rodzaj próby	Cu	Zn	Ni	Pb	Cd
Wsad	91,7 (±2,4)	369,1 (±5,9)	11,8 (±1,1)	14,6 (±0,8)	0,04 (±0,01)
Dojrzały kompost	84,3 (±1,8)	413,5 (±9,7)	21,8 (±1,9)	15,2 (±1,3)	0,02 (±0,01)
Wartość dopuszczalna*	–	–	60	140	5
Wartość dopuszczalna**	300	1500	100	350	5

\* wg Rozporządzenia Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z 18 czerwca 2008 r. (Dz.U. nr 119 poz. 765).

\*\* wg Normy Branżowej BN-89/9103-09 dotyczącej kompostu z odpadów komunalnych.

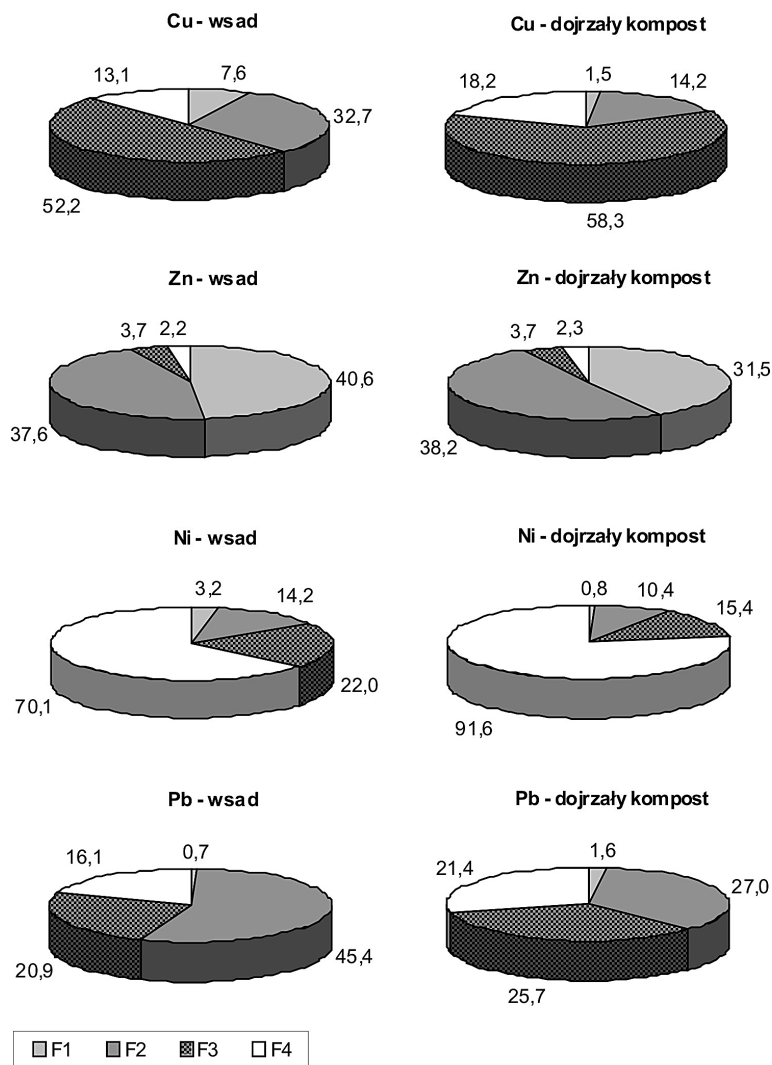
po 100 dniach kompostowania nastąpił wzrost zawartości ołowiu, a zmniejszenie zawartości kadmu, cynku i miedzi.

W przypadku nawożenia gleb kompostem, oprócz całkowitej zawartości metali, istotna jest również ich biodostępność, co wymaga znajomości poszczególnych form chemicznych. Do powszechnie stosowanych metod analizy sekwencyjnej osadów ściekowych, a także kompostów zalicza się metodę Tessier'a i in. [15], która wyróżnia 5 form metali. Obecnie coraz większym zainteresowaniem cieszy się procedura BCR opracowana przez Biuro Wspólnoty Europejskiej do Spraw Wzorców. W metodzie tej wyróżnia się formę jonowymienną (F1) rozpuszczalną w kwasach, w której metale związane są z węglanami, formę redukcyjną (F2) stanowiącą połączenia metali z tlenkami Fe i Mn oraz formę organiczną (F3), w której metale związane są z materią organiczną i siarczkami, a także forma pozostałościowa (F4) obejmującą wiązania metali z minerałami pierwotnymi i wtórnymi.

Spśród wszystkich form, najłatwiej rozpuszczalne, a tym samym biodostępne są metale w formie jonowymiennej. W określonych warunkach odczynu (pH) oraz potencjału oksydacyjno-redukcyjnego metale związane z tlenkami żelaza i manganem oraz z substancją organiczną również mogą wykazać znaczną biodostępność [9]. Z przyrodniczego punktu widzenia najbardziej pożądane jest występowanie metali w formie pozostałościowej, praktycznie niedostępnej dla roślin.

Wyniki frakcjonowania metali we wsadzie surowcowym oraz dojrzałym kompoście przedstawiono na rysunku 1. Część metali występowała w formach stabilnych już we wsadzie surowcowym. Przykładowo, ponad 50% miedzi związane było w formie organicznej, zaś 70,1% całkowitego stężenia niklu w formie pozostałościowej. Ołów występował głównie w dwóch formach, tj. redukcyjnej i organicznej, zaś cynk – jonowymienną i redukcyjną. W wyniku kompostowania dla wszystkich metali, z wyjątkiem cynku, odnotowano obniżenie udziału form mobilnych (F1) oraz potencjalnie mobilnych (F2), zaś zwiększenie udziału form stabilnych (F3 i F4). Zjawisko przechodzenia metali z form mobilnych w bardziej stabilne określa się mianem re-dystrybucji [3]. Podczas kompostowania, może być ona wynikiem uwalniania metali podczas mineralizacji materii organicznej, ich rozpuszczania na skutek zakwaszania, biosorpcji i kompleksowania przez nowo utworzone substancje humusowe [4, 19].





**Rys. 1.** Procentowy udział form metali we wsadzie oraz dojrzałym kompoście  
**Fig. 1.** Percentage of metal forms in the feedstock and mature compost

Do tej pory proces redystrybucji metali opisywano głównie w glebach [8], w kompostach temu zjawisku poświęcono niewiele uwagi.

Wykazano, że proces redystrybucji zależał od rodzaju metalu. Dla cynku zmiany zachodziły tylko w obrębie frakcji F1 i F2, co było spowodowane ich znacznym stężeniem w porównaniu z frakcjami F3 i F4, których łączny udział stanowił około 6% w stosunku do całkowitego stężenia metalu. Udział cynku związanego z substancją organiczną w kompostach z odpadów komunalnych nie przekracza zazwyczaj 30% ogólnej zawartości tego pierwiastka [11].

## Ocena stopnia mobilności i stabilności metali na podstawie wskaźników $M_f$ i $I_R$

Podczas dojrzwania kompostu w wyniku postępującego procesu mineralizacji zmienia się charakter kompleksów metaloorganicznych. W miejsce ligandów stanowiących rozbudowane grupy polipeptydowe i proteinowe pojawiają się mniej złożone kompleksy z ligandami zawierającymi tlen, np. hydroksylowe, karboksylowe [14], co prowadzi do zmian mobilności i biodostępności metali. Zdaniem Hsu i Lo [4] podczas kompostowania pierwotnie nieaktywne formy metali ciężkich mogą zostać uaktywnione, co może stwarzać niekorzystne warunki dla wzrostu i rozwoju roślin.

Biorąc pod uwagę ryzyko potencjalnego zwiększania w glebach mobilnych form metali pochodzących z kompostu w wyniku nawożenia, do oceny jego jakości przydatnymi mogą być wskaźniki mobilności ( $M_f$ ) i stabilności metali ( $I_R$ ). Są one ze sobą ściśle skorelowane, bowiem obniżenie mobilności metalu sprzyja zwiększeniu jego siły wiązania (stabilności) i odwrotnie.

Wartości obu wskaźników dla poszczególnych metali podano w tabeli 5. Najwyższą mobilnością mierzoną wskaźnikiem  $M_f$  z uwagi na znaczny udział frakcji F1 i F2, charakteryzował się cynk, zaś najmniejszą ołów, dla którego udział frakcji jonowymiennej stanowił zaledwie 0,7%.

**Tabela 5.** Wartości wskaźników  $M_f$  i  $I_R$  dla metali we wsadzie i dojrzałym kompoście  
**Table 5.** The values of  $M_f$  and  $I_R$  for metals in the feedstock and mature compost

Wskaźnik	Rodzaj próby	Cu	Zn	Ni	Pb
$M_f$ (%)	wsad surowcowy	7,2	48,3	2,9	0,8
	dojrzały kompost	1,6	41,6	0,7	2,1
$I_R$	wsad surowcowy	0,48	0,19	0,79	0,47
	dojrzały kompost	0,59	0,21	0,87	0,56

Na skutek przemian materii organicznej w trakcie kompostowania mobilność miedzi, cynku i niklu uległa wyraźnemu zmniejszeniu. W przypadku ołowiu odnotowano ponad 2,5-krotny wzrost wskaźnika  $M_f$ . Powodem tego było zwiększenie stężenia tego metalu w formie jonowymiennej. Podobne rezultaty uzyskał Sidelko [14] podczas kompostowania odpadów komunalnych w systemie DANO. Podczas intensywnego rozkładu substancji organicznej odnotowano wzrost procentowego udziału ołowiu we frakcji jonowymiennej.

Zmianom mobilności metali towarzyszył wzrost ich siły wiązania wyrażonej wskaźnikiem  $I_R$ , co potwierdza wystąpienie zjawiska redystrybucji metali. Proces kompostowania sprzyjał zwiększeniu stabilności wszystkich metali. Najsilniej związanym metalem, a tym samym najmniej biodostępny okazał się nikiel, który w ponad 90% występował we frakcji pozostałościowej, zaś najmniej cynk, dla którego wskaźnik  $I_R$  był znacznie poniżej wartości 1.

## PODSUMOWANIE

Wykazano, że podczas kompostowania nastąpił ubytek materii organicznej z 615,9 g/kg s.m. we wsadzie do 486,6 g/kg s.m. w dojrzałym kompoście, przy równoczesnym wzroście zawartości substancji humusowych, w tym głównie kwasów huminowych (z 93,3 mg C/g mat. org. do 182,3 mg C/g mat. org.). W dojrzałym produkcie azot mineralny występował głównie w postaci azotu azotanowego, a stosunek  $N_{NH_4}/N_{NO_3}$  kształtował się na poziomie 0,07. Na podstawie analizy zawartości metali nie stwierdzono przekroczeń wartości normatywnych ustalonych dla kompostów z odpadów komunalnych. Wyniki ekstrakcji sekwencyjnej wskazują, że metale takie jak Cu, Ni i Pb we wsadzie surowcowym charakteryzowały się znacznym udziałem form potencjalnie mobilnych (redukcyjnej i organicznej) oraz stabilnych (pozostałościowa), podczas gdy cynk charakteryzował się największym udziałem frakcji jonowymiennej. W dojrzałym kompoście dla większości metali odnotowano wyraźne zmniejszenie się udziału formy redukcyjnej, oraz wzrost stężenia frakcji organicznej i pozostałościowej. Na skutek redystrybucji, w dojrzałym kompoście nastąpiło zmniejszenie mobilności miedzi, cynku i niklu, oraz wzrost siły wiązania, mierzonej wskaźnikiem  $I_R$ , dla wszystkich metali.

## LITERATURA

1. Castaldi P., Santona L., Melis P. 2006. Evolution of heavy metals mobility during municipal solid waste composting. *Fresenius Environmental Bulletin* 15, 1133–1140.
2. Gieguzynska E., Amine-Khodja A., Trubetskoy O.A., Trubetskaya O.E., Guyot G., ter Halle A., Golebiowska D., Richard C. 2009. Compositional differences between soil humic acids extracted by various methods as evidenced by photosensitizing and electrophoretic properties. *Chemosphere* 75, 1082–1088.
3. Han F.X., Banin A., Kingery W.L., Triplett G.B., Zhou L.X., Zheng S.J. 2003. New approach to studies of heavy metal redistribution in soil. *Advances in Environmental Research*, 8, 113–120.
4. Hsu J.H., Lo S.L. 2001. Effect of composting on characterization and leaching of copper, manganese and zinc from swine manure. *Environ. Pollut.*, 114, 119–127.
5. Ignatowicz K., Garlicka K., Breńko T. 2011. Wpływ kompostowania osadów ściekowych na zawartość wybranych metali i ich frakcji. *Inżynieria Ekologiczna*, 25, 231–241.
6. Jouraiphy A., Amir S., El Gharous M., Revel J., Hafidi M. 2005. Chemical and spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. *Int. Biodeter. Biodegr.*, 56, 101–108.
7. Kulikowska D., Klimiuk E. 2011. Organic matter transformations and kinetics during sewage sludge composting in a two-stage system. *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2011.09.009
8. Lim T.-T., Tay J.-H., The C.-I. 2002. Contamination time effect on lead and cadmium fractionation in a tropical coastal clay. *Journal of Environmental Quality*, 31, 806–812.
9. Piotrowska M., Dudka S. 1987. Frakcje metali śladowych w osadach ściekowych jako kryterium ich przydatności w rolnictwie. *Archiwum Ochrony Środowiska PAN*, nr 1–2, 65–72.

10. Rauert G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Lück D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller Ph. 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring*, 2: 228–233.
11. Rosik-Dulewska Cz., Mikszta M. 2004. Formy wybranych metali ciężkich w kompostach z odpadów komunalnych jako wskaźnik oddziaływania na środowisko. [W:] *Komposty z odpadów komunalnych produkcja, wykorzystanie i wpływ na środowisko*. Drozd J. (red.), Wyd. Polskie Towarzystwo Substancji Humusowych, 171–185.
12. Sánchez-Monedero M.A., Roig A., Paredes C., Bernal M.P. 2001. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Biores. Technol.* 78, 301–308.
13. Schnitzer M., Schuppli P. 1989. The extraction of organic matter from soils with 0.5 M NaOH and 0.1 M Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> solutions. *Can. J. Soil Sci.*, 69, 253–262.
14. Sidełko R. 2004. Zmiana form wiązania miedzi, ołowiu i chromu podczas kompostowania odpadów. *Ochrona Środowiska*, 3, 37–40.
15. Tessier A., Cambell P.G.C., Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844–851.
16. Unsal T., Ok S.S. 2001. Description of characteristics of humic substances from different waste materials. *Biores. Technol.*, 78, 239–242.
17. Wang W., Wang X., Liu J., Ishii M., Igarashi Y., Cui Z. 2007. Effects on oxygen concentrations on the composting process and maturity. *Compost Sci. Util.*, 3: 184–190.
18. Wang Z.-W., Nan Z.-R., Wang S.L., Zhao Z.-J. 2010. Accumulation and distribution of cadmium and lead in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in contaminated soils from the oasis, north-west China. *J. Sci. Food Agr.*, 91, 377–384.
19. Zorpas A.A., Arapoglou D., Panagiotis K. 2003. Waste paper and clinoptilolite as a bulk-ing material with dewatered an aerobically stabilized primary sewage sludge (DASPSS) for compost production. *Waste Management*, 23, 27–35.

#### TRANSFORMATIONS OF HUMIC SUBSTANCES, NITROGEN AND HEAVY METAL FORMS IN SEWAGE SLUDGE COMPOSTED IN A MIXTURE WITH LIGNOCELLULOSIC WASTE

**Abstract.** The aim of this study was to assess the impact of sewage sludge composting in mixture with lignocellulosic waste on the transformations of organic matter, therein humic substances, nitrogen compounds, heavy metals and their chemical forms. Composting in two-stage system (1<sup>o</sup> aerated bioreactor, 2<sup>o</sup> periodically aerated windrow) led to loss of organic matter from 615.9 g/kg d.w. to 486.6 g/kg d.w. and increase of humic substances content, mainly humic acids from 93.3 mg C/g OM to 182.3 mg C/g OM. In mature compost, mineral nitrogen occurred mainly as nitrate and the N<sub>NH4</sub>/N<sub>NO3</sub> ratio was 0.07. Total Cu, Zn, Ni, Pb and Cd concentration was below permissible values. Composting resulted in redistribution of metal forms and in final product the highest lowering of metal mobility (as  $M_f$ ), compared to the feedstock, was achieved for Zn and Cu. For all metals the increase of metal binding intensity ( $I_R$ ) was observed: 0.48 to 0.59 (Cu), 0.19 to 0.21 (Zn), 0.79 to 0.87 (Ni), 0.47 to 0.56 (Pb).

**Key words:** sewage sludge, compost, humic substances, heavy metals, fractions.