

Robert Sidelko

## Zmiana form wiązania miedzi, ołowiu i chromu podczas kompostowania odpadów

Klasyfikacja kompostu w oparciu o całkowitą zawartość metali ciężkich, w świetle najnowszych badań naukowych, jest niemiarodajna. Toksyczne właściwości metali są bowiem zależne nie tylko od ich zawartości, ale również od postaci w jakiej występują [1,2]. Przykładem mogą być jony chromu, które w postaci trójwartościowej uczestniczą w przemianach metabolicznych, a w postaci sześciowartościowej wykazują silne właściwości kancerogenne.

W procesie dojrzewania kompostu następuje ciągła przemiana postaci, w jakiej występują metale ciężkie. W wyniku postępującego procesu mineralizacji charakter kompleksów metaloorganicznych ulega stopniowej zmianie. W miejsce ligandów, stanowiących rozbudowane grupy polipeptydowe i proteinowe, pojawiają się mniej złożone kompleksy z ligandami zawierającymi tlen, np. hydroksylowe czy karboksylowe. Tym samym zmienia się ruchliwość i dostępność mikro-zanieczyszczeń dla organizmów żywych, mogących je kumulować [3].

W odróżnieniu od rozpuszczalnych związków metaloorganicznych, równoległe z ligandami nieorganicznymi, głównie tlenkami żelaza i manganu, tworzą się związki łatwo wytrącane, określane jako minerały wtórne. Powstałe w ten sposób związki mogą dalej podlegać współstrącaniu wraz z innymi minerałami pełniącymi rolę zarodków krystalizacji, np. węglanem wapnia czy siarczkiem żelaza [4,5]. Zdecydowanie najtrwalsze wiązanie metali ciężkich związane jest ze zjawiskiem sorpcji na minerałach ilastych. W wyniku różnicy ładunku elektrycznego dodatnie jony metali mogą wnikać w struktury międzypakietowe, ulegając trwałemu unieruchomieniu w matrycy minerałów. Ponad 80% całkowitej ilości metali ciężkich, sorbowanych np. przez montmorylonit, jest wiązanych w ten sposób, a pozostała część jest adsorbowana na powierzchni i stanowi grupę jonów wymiennych [6].

Niezależnie od technologii kompostowania, w wyniku kompleksowania, wytrącania i sorpcji, zachodzi ciągła zmiana form wiązania metali ciężkich. Dominujące znaczenie w takich warunkach mają połączenia z tlenkami żelaza i manganu, związkami organicznymi, węglanami i siarczkami oraz minerałami ilastymi. Sposób pozwalający określić ilościowy udział odmiennych frakcji wiążących metale ciężkie w danym materiale (specjacja) został opublikowany w pracy [7]. Metodyka ta stanowiła podstawę badań przemian form występowania metali ciężkich podczas dojrzewania kompostu.

### Cel i zakres badań

Celem badań omówionych w niniejszej pracy było:

- ilościowe oznaczenie form chemicznych metali ciężkich występujących w części organicznej odpadów i w kompoście,
- ocena zmian poszczególnych form metali ciężkich podczas dojrzewania kompostu.

Zakres badań laboratoryjnych obejmował oznaczenie zawartości miedzi, ołowiu i chromu w eluatach otrzymanych w wyniku ekstrakcji sekwencyjnej [7,8]. Materiał zastosowany w badaniach stanowiły próbki odpadów komunalnych pobrane w Zakładzie Utylizacji Odpadów Komunalnych w Kołobrzegu oraz próbki kompostu wytworzonego na bazie tych odpadów. Podczas prawie dwóch lat (od grudnia 1999 r. do października 2001 r.) przebadano dziewięć pełnych cykli produkcji kompostu, od świeżych odpadów aż do w pełni dojrzałego kompostu.

### Przedmiot i metodyka badań

Próbki odpadów kierowane do analizy specjacyjnej stanowiły dwa składniki odpadów komunalnych, będące podstawowym nośnikiem części organicznych. Były to odpady organiczne wysegregowane z frakcji średniej oraz frakcja drobna. Oba składniki wydzielono na etapie badań strukturalnych z zastosowaniem układu sit w następujący sposób:

- frakcja gruba, zatrzymana na sicie o wymiarach oczek 10 cm × 10 cm,
- frakcja średnia, która przeszła przez sito o wymiarze oczek 10 cm × 10 cm i została zatrzymana na sicie o wymiarach oczek 1 cm × 1 cm,
- frakcja drobna, która przeszła przez sito o wymiarach oczek 1 cm × 1 cm.

Uwzględniając specyfikę technologii kompostowania odpadów stosowanej w Kołobrzegu (system DANO), jako dane opisujące odpady wprowadzono kompilację obydwu składników w postaci średniej ważonej, wynikającej z udziałów procentowych poszczególnych składników w całkowitej masie odpadów [9]. Zasadniczym elementem pierwszego etapu kompostowania odpadów jest bioreaktor dynamiczny produkcji MAKRUM Bydgoszcz o przepustowości 100 t/d. Do bioreaktora kierowane są odpady komunalne, praktycznie niesegregowane. W zależności od dziennej ilości dowożonych odpadów, czas przetrzymania w bioreaktorze wynosi 2+5 d. Do oddzielania balastu od świeżego kompostu służy sito o średnicy oczek 60 mm, stanowiące element wyposażenia bioreaktora, a także separator przedmiotów twardych, stanowiący niezależne urządzenie technologiczne.

Próbki świeżego kompostu pobrano każdorazowo bezpośrednio na wyjściu z biostabilizatora, natomiast próbki kompostów o zróżnicowanym stopniu dojrzałości pobrano z pryzm kompostowych. Systematycznie badano kompost 1-, 2-, 3- i 4-miesięczny oraz okresowo 5-, 6- i 7-miesięczny. Pobrane do analizy fizyczno-chemicznej próbki wydzielono z masy około 10 kg materiału metodą ćwiartowania. Metoda ta polegała na usypaniu stożka, który – po spłaszczeniu od góry – podzielono na cztery równe części. Następnie losowo wybrano dwie z nich i ponownie usypano stożek. Czynności te powtarzano tak długo, aż uzyskano odpowiednią próbkę do badań [10]. Otrzymaną próbkę reprezentatywną wysuszone w temperaturze 105 °C w czasie 24 godz. w suszarce z wymuszonym obiegiem powietrza. Wysuszony materiał zmielono w młynku (IKA Labor Technik M20). Tak przygotowane próbki przechowywano w lodówce w szczelnie zamkniętych pojemnikach.

Analiza fizyczno-chemiczna obejmowała jakościowe i ilościowe rozróżnienie zaproponowanych i zdefiniowanych w pracy [7] pięciu form występowania metali ciężkich. W tym celu do ługowania zastosowano roztwory o wzrastającym stopniu agresywności. Opis pięciostopniowej ekstrakcji sekwencyjnej przedstawiono w tabeli 1.

Poszczególne etapy ekstrakcji sekwencyjnej przeprowadzono w próbkach wirówkowych o pojemności 30 cm<sup>3</sup>. Próbki wytrząsano na wytrząsarce poziomej. Po każdym etapie ekstrakcji próbkę odwirowano w czasie 30 min przy prędkości 5000 obr./min. Ciecz nadosadową zlano znad osadu, po czym osad przemyto małą (znaną) ilością wody redestylowanej i ponownie odwirowano, a uzyskaną ciecz nadosadową dolano do otrzymanej wcześniej cieczy. Jednocześnie dla każdego etapu wyznaczono próbki zerowe. Po każdym stopniu ekstrakcji w eluatach oznaczono zawartość wszystkich metali metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej, a ich zawartość odniesiono do suchej masy analizowanego materiału. Frakcje otrzymane w wyniku ekstrakcji sekwencyjnej oznaczono następująco:

- frakcja I: metale wymienne,
- frakcja II: metale związane z węglanami,
- frakcja III: metale związane z tlenkami żelaza i manganu,
- frakcja IV: metale związane z substancjami organicznymi,
- frakcja V: metale związane z pozostałymi substancjami.

Tabela 1. Opis pięciostopniowej ekstrakcji sekwencyjnej [7]

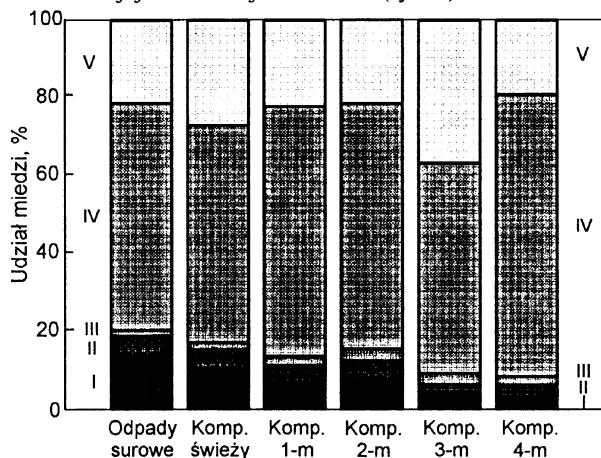
Frakcja	Forma wiązania metali	Metodyka analityczna (masa próbki 1,0 g)
I	metale wymienne	10 cm <sup>3</sup> 1M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH=7 czas wytrząsania 1 h, temperatura pokojowa
II	metale związane z węglanami	20 cm <sup>3</sup> 1M CH <sub>3</sub> COONa zakwaszenie CH <sub>3</sub> COOH do pH=5 czas wytrząsania 5 h, temperatura pokojowa
III	metale związane z tlenkami żelaza i manganu	20 cm <sup>3</sup> 0,04M NH <sub>2</sub> OH·HCl w 25% (v/v) CH <sub>3</sub> COOH czas wytrząsania 5 h, temperatura 95 °C
IV	metale związane z substancjami organicznymi	5 cm <sup>3</sup> 0,02M HNO <sub>3</sub> + 5 cm <sup>3</sup> 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH=2 czas wytrząsania 2 h, temperatura 85 °C 5 cm <sup>3</sup> 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH=2 czas wytrząsania 2 h, temperatura 85 °C 10 cm <sup>3</sup> 3,2M CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> w 20% (v/v) HNO <sub>3</sub> czas wytrząsania 0,5 h, temperatura pokojowa
V	metale związane z pozostałymi substancjami	5 cm <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> + 1 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 1 cm <sup>3</sup> HClO <sub>4</sub> mineralizacja mikrofalowa

## Wyniki badań

Średnią zawartość badanych metali ciężkich w pięciu frakcjach oznaczonych w analizie specyacyjnej, dla odpadów surowych i kompostu z różnych etapów jego produkcji, przedstawiono w tabeli 2. Stwierdzono, że zmiany form wiązania miedzi, chromu i ołowiu w próbkach kompostu podczas jego dojrzewania charakteryzowały się odmiennym przebiegiem.

### Miedź

Miedź w odpadach i kompoście występowała głównie we frakcji związanej z substancjami organicznymi, co stanowiło około 60% jej całkowitej zawartości (rys. 1).



Rys. 1. Średni udział procentowy miedzi w poszczególnych frakcjach próbek odpadów i kompostu

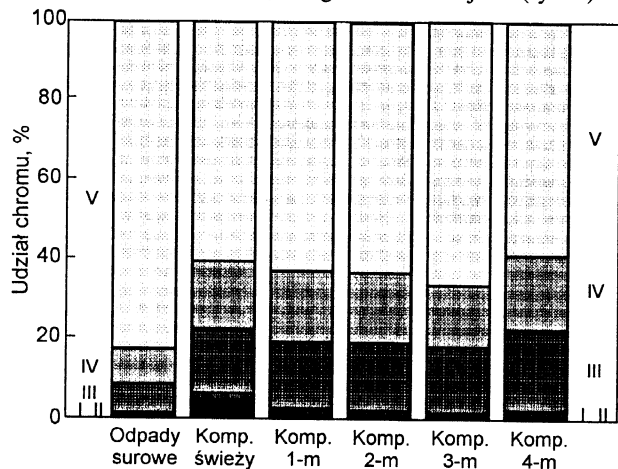
Najniższą zawartość tego pierwiastka, we wszystkich analizowanych próbkach, zanotowano we frakcji związanej z tlenkami żelaza i manganu oraz we frakcji kojarzonej z węglanami. Średnia zawartość miedzi w poszczególnych frakcjach w trakcie kompostowania charakteryzowała się stopniowym wzrostem we frakcjach III, IV i V, natomiast we frakcjach I i II zaobserwowano spadek jej zawartości (tab. 2). Większa zawartość miedzi we frakcji I świeżego kompostu – 8,28 mgCu/kg w stosunku do odpadów – 3,95 mgCu/kg, przy wzroście całkowitej ilości miedzi z 28,01 mgCu/kg do 76,67 mgCu/kg, spowodowała obniżenie udziału procentowego miedzi związanej z tą frakcją z 14% dla odpadów do 10% dla kompostu świeżego.

Tabela 2. Średnia zawartość miedzi, chromu i ołowiu w suchej masie odpadów i kompostu w pięciu frakcjach analizy specjacyjnej

Frakcja	Odpady surowe, mg/kg			Kompost świeży, mg/kg			Kompost 1-miesięczny (1-m), mg/kg		
	miedź	chrom	ołów	miedź	chrom	ołów	miedź	chrom	ołów
I	3,95	0,77	1,60	8,28	5,01	20,06	8,69	1,31	9,43
II	1,3	0,66	9,63	3,39	1,49	29,45	5,13	1,58	65,12
III	0,42	7,97	6,93	1,55	16,91	45,43	2,99	19,45	84,19
IV	16,37	9,92	21,79	42,61	17,64	56,30	78,40	20,47	52,05
V	5,97	91,15	14,13	20,84	62,34	27,93	27,37	72,33	91,91
Razem	28,01	110,47	54,08	76,67	103,39	179,17	122,58	115,14	302,70
Frakcja	Kompost 2-miesięczny (2-m), mg/kg			Kompost 3-miesięczny (3-m), mg/kg			Kompost 4-miesięczny (4-m), mg/kg		
I	6,69	0,77	6,52	5,77	0,58	3,88	4,46	0,67	3,44
II	4,14	1,46	37,72	3,95	1,16	32,61	3,57	1,71	30,84
III	2,72	18,28	79,45	4,26	18,34	78,80	2,80	22,55	72,45
IV	55,01	18,64	54,26	81,75	16,99	38,39	93,52	20,50	35,57
V	18,85	67,10	77,36	56,02	72,77	87,28	24,91	64,32	76,18
Razem	87,41	106,25	255,31	151,75	109,84	240,96	129,26	109,75	218,48

### Chrom

Chrom we wszystkich analizowanych próbkach występował głównie w frakcji V, co można tłumaczyć wysokim powinowactwem kationów (np.  $\text{Cr}^{3+}$ ) do aktywnych miejsc sorpcyjnych wyróżniających identyfikowane z tą frakcją minerały ilaste. Powstające kompleksy chromu ze związkami mineralnymi, jak również kompleksy metaloorganiczne charakterystyczne dla frakcji IV, cechowała wyjątkowa stabilność, wyrażona niezmienną w trakcie produkcji kompostu zawartością chromu związanego z obu frakcjami (rys. 2).



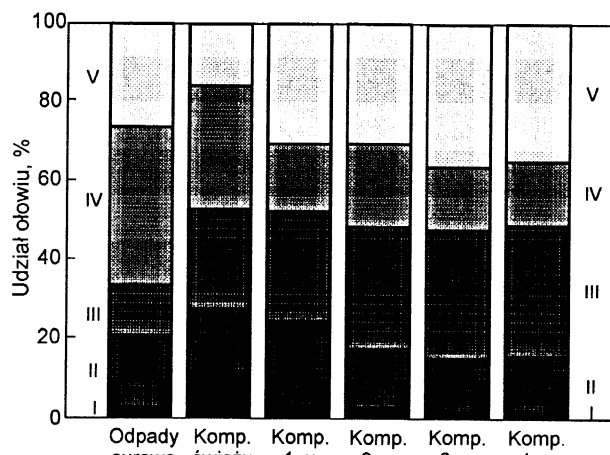
Rys. 3. Średni udział procentowy chromu w poszczególnych frakcjach próbek osadów i kompostu

Formy jonowymienne chromu, związane z frakcją I, stanowiły nieznaczną zawartość całkowitej. W trakcie dojrzewania kompostu zawartość tego pierwiastka w frakcji I systematycznie spadała, osiągając wartość 0,67 mgCr/kg w kompoście 4-miesięcznym (tab. 2). Znaczny wzrost zawartości chromu w trakcie kolejnych faz wytwarzania kompostu stwierdzono we frakcji III, związanej z tlenkami żelaza i manganu. W masie przeznaczony do kompostowania udział tej frakcji wynosił około 8%, natomiast w kompoście 4-miesięcznym był blisko trzykrotnie większy. Obserwowaną sytuację tłumaczy fakt, że pryzmy kompostowe były okresowo napowietrzane. Dogodne warunki utleniające sprzyjały powstawaniu jonów  $\text{Cr(VI)}$ , często występujących w postaci anionu  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Chrom sześciowartościowy w tej

formie jest ruchliwy i łatwo adsorbowany przez wodorotlenki żelaza i manganu [11].

### Ołów

Intensywny rozkład substancji organicznych, w wyniku procesów zachodzących w biostabilizatorze, mógł spowodować wzrost zawartości jonowymiennych form ołowiu. Blisko 50% spadek zawartości substancji organicznych w początkowym okresie kompostowania odpadów w bioreaktorze korespondował ze wzrostem procentowego udziału ołowiu związanego z frakcją I (rys. 3).



Rys. 3. Średni udział procentowy ołowiu w poszczególnych frakcjach próbek odpadów i kompostów

Wartość bezwzględna, opisująca ilość związanego z tą frakcją ołowiu, z 1,60 mgPb/kg w odpadach wzrosła do 20,06 mgPb/kg w świeżym kompoście (tab. 2). W wypadku frakcji II i III, zaobserwowano stopniowy wzrost zawartości ołowiu do momentu odpowiadającego kompostowi 1-miesięcznemu, a następnie jego sukcesywny spadek. Charakterystyczna była utrzymująca się na względnie wysokim poziomie zawartość ołowiu związanego z trudno rozpuszczalnymi związkami mineralnymi we frakcji V. W miarę niezmienny udział procentowy ołowiu związanego z frakcją IV mógł być wynikiem tworzenia połączeń metaloorganicznych, np. z kwasami humusowymi, które wykazują wysokie powinowactwo do ołowiu, wiążąc go w trwałe kompleksy poprzez ligandy tlenowe [12].

## Wnioski

◆ Analiza specyacyjna próbek kompostu pochodzących z kolejnych etapów jego dojrzenia potwierdziła tezę o zmianach form wiązania metali ciężkich w wyniku przemian biochemicznych.

◆ Wymiar praktyczny otrzymanych wyników badań można sprowadzić do dwóch zagadnień. Po pierwsze jednoznacznie wykazano, że zawartość związków biologicznie niedostępnych dla mikroorganizmów w trakcie przemian biochemicznych stanowi stosunkowo dużą i w miarę niezmienną część całkowitej zawartości metali ciężkich. Zawartość pierwiastków we frakcji V, powszechnie uważanej za niedostępną biologicznie, w każdym wypadku stanowiła ponad 25% (Cu – 25%, Pb – 29% i Cr – 65%). Drugim istotnym zagadnieniem jest stwierdzona niejednokrotnie w trakcie badań bardzo duża zawartość danego pierwiastka w próbce kompostu. Zjawisko to dotyczy szczególnie miedzi i ołowiu, co można wytłumaczyć wyjątkowo dużym prawdopodobieństwem wystąpienia obu pierwiastków w postaci metalicznej.

◆ Stosując metodykę polegającą na oznaczeniu metali ciężkich w próbce zmineralizowanej, w celu potwierdzenia lub wykluczenia wyników odbiegających od wartości średniej, należałoby badania powtórzyć wielokrotnie, natomiast wykorzystując metodykę ekstrakcji selektywnej można jednoznacznie określić zawartość biologicznie obojętnej części metalicznych (frakcja V) w próbce reprezentatywnej.

## LITERATURA

1. A. VEEKEN, B. HAMELERS: Sources of Cd, Cu, Pb and Zn in biowaste. *The Science of the Tot. Env.*, 2002, Vol. 300, pp. 87–98.
2. G. M. GREENWAY, J. S. QI: Heavy metal speciation in the composting process. *J. of Env. Monitoring*, 2002, Vol. 4, pp. 300–305.

3. A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa 1999.
4. E. SZPADT: Występowanie i przemiana form metali ciężkich w odpadach komunalnych. *Mat. „III Forum Gospodarki Odpadami”*, PZITS, Poznań 1999.
5. E. EPSTEIN: *The Science of Composting*. Technomic Publishing Co., 1997.
6. J. KYZIOŁ: *Minerały ilaste jako sorbenty metali ciężkich*. Zakład Narodowy im. Ossolińskich, Wydawnictwo PAN 1994.
7. A. TESSIER, P. G. CAMPBELL, M. BISSON: Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Annual Chemistry*, 1979, Vol. 51, No. 7.
8. B. JANOWSKA: *Specjacja wybranych metali ciężkich w odpadach komunalnych i kompostach*. Rozprawa doktorska. Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Poznań 2004.
9. Praca zbiorowa: *Wykorzystanie metody sztucznej inteligencji do prognozowania składu kompostów wytwarzanych na bazie odpadów komunalnych w kontekście ich rolniczego wykorzystania*. Raport końcowy z projektu badawczego nr 5 PO6H03817, Politechnika Koszalińska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Koszalin 2002 (praca nie publikowana).
10. J. NAMIEŚNIK, J. ŁUKASIAK, Z. JARMÓGIEWICZ: *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1995.
11. S. P. SINGH, L. Q. MA, W. G. HARRIS: Heavy metal interactions with phosphatic clay. *Journal of Environmental Quality*, 2001, Vol. 30, pp. 1961–1968.
12. W. SHI *et al.*: Association of microbial community composition and activity with lead, chromium and hydrocarbon contamination. *Applied and Environmental Microbiology*, 2002, Vol. 68, pp. 3859–3866.

**Sidelko, R. Bounding of Copper, Lead and Chromium During Composting of Municipal Wastes. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 3, pp. 37–40.**

**Abstract:** The forms of copper, lead and chromium fixed in municipal wastes and in the composts produced from those wastes were investigated. Quantitative determinations of the various forms in which heavy metals occur in both the materials were carried out using the extraction method proposed by Tessier and coworkers. The samples for the investigations (collected at the Municipal Wastes Utilization Plant of Kołobrzeg) contained solid wastes and compost collected at sequential stages of maturing. The study covered a two-year period, enabling the examination of nine complete compost production cycles – from

fresh solid wastes to mature compost. It was found that the composting process contributed to the reduction in the content of heavy metals occurring in ion-exchange forms. The contents of other fractions, mainly fixed to ferric/manganese oxides, carbonates and organic compounds, increased markedly at the initial stage of intense biochemical changes. The stage of compost maturation was characterized by a slight change in the proportion of heavy metals fixed with carbonates, ferric/manganese oxides and organic matter. Related to the overall content of heavy metals, the proportion of Cu, Pb and Cr in the biologically stable fraction averaged 25%, 29% and 65%, respectively.

**Keywords:** Municipal wastes, compost, heavy metals, speciation.