

JACEK CZEKAŁA *

AZOT I JEGO FRAKCJE W KOMUNALNYCH OSADACH ŚCIEKOWYCH

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących udziału frakcji azotu, w komunalnych osadach ściekowych. Stwierdzono, że hydrolizie podlegało średnio od 41,8 do 52,4% azotu, przy czym na połączenia szybko dostępne dla roślin, które charakteryzuje frakcja wodnorozpuszczalna przypadło od 14,4 do 21,3% ogólnej ilości azotu w osadach ściekowych

Słowa kluczowe: osady ściekowe, frakcje azotu

WPROWADZENIE

Azot jest najważniejszym składnikiem plonotwórczym roślin, pobieranym w formie kationu, jak i anionu. Zawartość azotu ogólnego w glebach według różnych źródeł waha się od 0,01 do 0,40%, przy średniej zawartości dla gleb polskich 0,1% [Kalembasa, Niklewski 1979, Mercik i Fotyma 1995]. Jednakże dla roślin dostępne jest na ogół od 1 do 3% powyższych ilości. Wynika to z faktu występowania azotu głównie w formach organicznych [Stevenson 1982]. Tak mała dostępność azotu glebowego dla roślin wskazuje na konieczność corocznego nawożenia tym składnikiem.

Rolnictwo wykorzystuje w tym celu różne źródła azotu, głównie nawozy mineralne oraz naturalne i organiczne. Coraz częściej rolnicy korzystają także z komunalnych osadów ściekowych lub kompostów wytworzonych z ich udziałem. Z danych GUS [2012] wynika, że w 2011 roku rolnictwo wykorzystało 116,2 tys. Mg osadów komunalnych w przeliczeniu na suchą masę. Stanowiło to 22,4% ogólnej masy osadów komunalnych wytworzonej w Polsce. Brak z kolei dokładnych danych dotyczących masy kompostowanych osadów komunalnych i wytwarzanych z ich udziałem kompostów.

Komunalne osady ściekowe są odpadem zasobnym w azot, którego zawartość waha się w bardzo szerokich granicach. Według Maćkowiaka [2000], za-

* Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, Katedra Gleboznawstwa i Ochrony Gruntów

wartość N w osadach pochodzących z przemysłu spożywczego wynosił średnio $35,3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., w zakresie od 1,20 do $83,50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Z badań Czekąły (dane niepublikowane) wynika, że komunalne osady ściekowe zawierają azot w ilościach od 11,9 do 61,5 średnio $39,1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Na ogół zawartość ta waha się w granicach od 25,0 do $40,0 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m., chociaż maksymalne ilości azotu mogą przekraczać nawet $80 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. [Siuta 2002].

Można więc mówić o osadach, jako potencjalnie ważnym źródle azotu. Tym bardziej, że masa wytwarzanych osadów wzrasta z każdym rokiem [GUS 2012], jak i ich wykorzystanie w rolnictwie (tab.1). Przyjmując średnią zawartość azotu w komunalnych osadach ściekowych na poziomie $35 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. oznacza to, że w masie wytworzonych osadów w 2011 roku zawarte było średnio 18172 Mg azotu, z czego do rolnictwa trafiło około 4070 Mg tego składnika.

Tab. 1. Komunalne osady ściekowe wytworzone w latach 2006-2011 (tys. Mg s.m.) oraz ilości zawartego w nich azotu

Tab. 1. Household sewage sludge produced in years 2006-2011 (thousands of tons DM) and quantities of nitrogen contained in it.

Wyszczególnienie	Lata				
	2006	2007	2008	2009	2011
Osady - tys. Mg suchej masy	501,3	533,4	567,3	563,1	519,2
Stosowane w rolnictwie; tys. Mg s.m.	80,6	98,2	112,0	123,1	116,2
Wykorzystanie w rolnictwie (%)	16,1	18,4	19,7	21,9	22,4
Średnia zawartość N	$35 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ s. m.				
Średnia ilość N w osadach - Mg	17545	18669	19855	19708	18172
Średnia ilość N (Mg) zastosowana z osadami w rolnictwie	2810	3437	3920	4308	4067

Zawartość ogólna azotu w osadach to jedna kwestia, a dostępność tego składnika dla roślin to inny problem. Kuziemska i Kalembasa [1997] wykazali, że osady komunalne zastosowane w zróżnicowanych dawkach nie wpływały istotnie na plony plonu ziarna i słomy jęczmienia, jak i plony kukurydzy, wykazując podobne działanie do obornika. Zdaniem autorów azot w osadach występuje w formie związków trudno ulegających mineralizacji, co jest prawdopodobnie główną przyczyną jego małego wykorzystania przez rośliny. Czekąła [2000] badając wartość nawozową osadów wykazał duże, ale zróżnicowane wykorzystanie z nich azotu przez rośliny z wyraźną tendencją malejącą wraz ze wzrastającymi dawkami osadów.

Z badań [Hernandez i in. 2002] wynika, że w okresie 20 tygodni, mineralizacji podlegało w glebach od 13 do 41% azotu zawartego w osadach ściekowych. Wykazano, że większa mineralizacja miała miejsce w glebie lekkiej niż

ciężkiej. Z kolei badania Wieczorka i Gambusia [2009] wskazują na znaczenie pochodzenia i właściwości osadów w wykorzystaniu azotu przez rośliny.

Celem pracy było określenie form azotu w wybranych komunalnych osadach ściekowych.

MATERIAŁ I METODY

Próbki osadów ściekowych pochodziły z czterech różnych oczyszczalni ścieków. Próbka 6 była granulatem powstałym po wysuszeniu osadów, z oczyszczalni, z której pochodzi próbka 5. Wybrane właściwości osadów przedstawiono w tabeli 2.

Frakcje azotu w osadach ściekowych określono metodą analizy sekwencyjnej obejmującej następujące formy [Czekała i in. 2010]:

- wodnorozpuszczalna (N-H₂O),
- łatwo hydrolizująca (N-LH),
- trudno hydrolizująca (N-TH),
- azot niehydrolizujący (N-NH)

Próbki (s.m.) osadów wytrząsano wodą dejonizowaną (1:50 m/v) przez 2 godziny. Następnie całość odwirowano i przesączono do kolbek miarowych (100 cm³).

Azot amonowy (N-NH₄) oznaczono metodą Bremnera z MgO, azot ogólny w wyciągu metodą Kjeldahla. Pozostałość po odwirowaniu zalano roztworem 0,25 mol·dm⁻³ H₂SO₄ i przez okres 3 h hydrolizowano na łaźni wodnej w temperaturze 105°C, a po odwirowaniu roztwór przesączono do kolbek miarowych (100 cm³), uzyskując frakcję azotu łatwo hydrolizującego.

Pozostałość kompostu hydrolizowano roztworem 2,50 mol·dm⁻³ H₂SO₄ przez 3 h na łaźni wodnej w temperaturze 105°C, odwirowano a roztwór przesączono do kolbek miarowych (100 cm³). Azot oznaczony w wyciągu stanowiła frakcja trudno hydrolizująca (N-TH). Azot nie hydrolizujący (N-NH) wyliczono z różnicy między zawartością azotu ogólnego (N_{og}) a sumą wydzielonych trzech frakcji.

W obu wyciągach kwaśnych oznaczono azot amonowy, ogólny oraz organiczny.

Azot ogólny osadów ściekowych (N_{og}) oraz azot ogólny frakcji (N_{og}Fr) oznaczono metodą Kjeldahla na aparacie typu 2300 Kjeltac Analyzer Unit.

Uzyskane wyniki opracowano statystycznie metodą analizy wariancji stosując do określenia istotności różnic test Duncana, przy poziomie istotności $p \leq 0,05$ z wykorzystaniem programu STAT.

WYNIKI I Dyskusja

Wybrane właściwości osadów ściekowych, pochodzące z różnych oczyszczalni przedstawiono w tabeli 2. Uwagę zwracają przede wszystkim różnice w zawartości materii organicznej, co pośrednio wskazuje na różny stopień stabilizacji osadów. Pod tym względem wyróżniają się szczególnie próbki osadów nr 2 i 5.

Tab. 2. Wybrane właściwości próbek osadów ściekowych
Tab. 2. Selected properties of the samples the sewage sludge

Parametr	Jednostka	Osady ściekowe					
		1	2	3	4	5	6
Sucha masa	%	16,98	12,41	37,27	38,00	19,32	94,97
Materia organiczna	g·kg ⁻¹ s.m.	661,5	744,5	555,0	656,0	785,0	625,0
N _{ogólny}		48,86	56,28	26,04	38,08	48,86	39,62
C _{org}		330,8	372,0	290,0	336,2	377,5	326,2
Popiół		338,5	255,5	445,0	344,0	215,0	375,0
C : N		6,77	6,61	5,15	8,83	7,73	8,23
pH(H ₂ O)		6,96	7,22	7,67	6,89	6,76	6,92

Różnice ilościowe w osadach dotyczyły również zawartości azotu ogólnego, wynoszące od 26,04 do 56,28 g·kg⁻¹ s.m. (tab. 2), które były statystycznie istotne ($F=2397^{**}$), o czym świadczy wydzielenie ich w różnych grupach jednorodnych (tab. 2). Bez względu na zawartość ogólną, wszystkie próbki osadów podlegały w zróżnicowanym stopniu działaniu roztworów: wodnego i kwaśnych (0,25 i 2,50 mol·dm⁻³ H₂SO₄) (tab. 3). Podkreślić należy przede wszystkim względnie dużą ilość form wodnorozpuszczalnych, teoretycznie łatwo dostępnych dla roślin. Suma N-H₂O, wynosiła średnio od 3,73 do 10,42 g·kg⁻¹ s.m. (tab. 3), co stanowiło od 14,4 do 21,3% zawartości ogólnej N osadów.

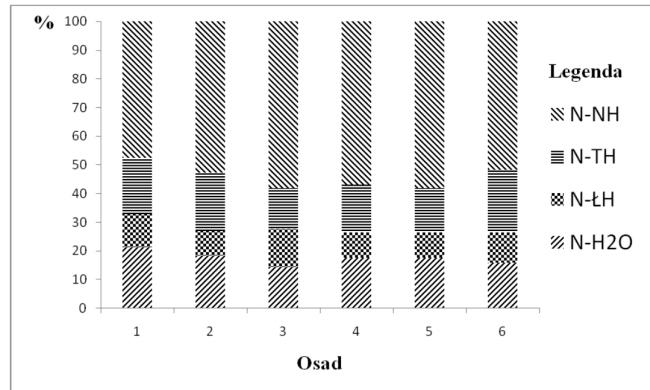
Do wyciągu wodnego przeszła forma nieorganiczna, amonowa, oraz część azotu organicznego. Ilość azotu amonowego (N-NH₄) niezwiązana, wynosiła od 0,58 do 2,60 g·kg⁻¹ s.m. (tab. 3), co stanowiło od 5,6 do 39,1% sumy N wyekstrahowanego roztworem wodnym. Uwagę zwraca próbka nr 6 będąca granulatem wysuszonych osadów, jak i nr 5 stanowiąca osad nie podsuszony po prasie, z tej samej oczyszczalni.

Wykazano, że zawartość amonowej formy azotu wyciągu wodnego nie zależała istotnie od N_{og} wyciągu ($r = -0,43$), natomiast suma N-H₂O, była istotnie dodatnio skorelowana z zawartością azotu ogólnego osadów ($r^2 = 0,929$).

Podkreślić należy stosunkowo dużą ilość azotu „wolnego” N-NH₄, nie tylko w wyciągu wodnym, ale i w wyciągach kwaśnych (tab. 3). W odniesieniu do

sum azotu tych frakcji stanowiło to od 8,7 do 46,6% we frakcji łatwo rozpuszczalnej i od 21,7 do 52,55 we frakcji trudno rozpuszczalnej azotu. Wskazuje to na możliwość uwalniania się azotu amonowego w procesie przemian osadów ze wszystkich jego połączeń podlegających w różnym stopniu rozkładowi.

Mniejsze ilości (od 2,4 do 3,0 krotnie) stanowiły formy azotu łatwo hydrolizującego (tab. 2), wynoszące od 8,5 do 13,2% azotu ogólnego osadów. Z kolei na połączenia trudno rozpuszczalne, hydrolizujące w roztworze $2,50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, przypadało średnio od 15,6 do 21,7% azotu ogólnego (rys. 1).



Rys. 1. Udział frakcji azotu w azocie ogólnym osadów ściekowych
Fig. 1. Proportion of fraction nitrogen in total nitrogen of the examined sewage sludge

Tab. 3. Azot ogólny i jego frakcje w badanych osadach ściekowych
Tab. 3. Total and fraction nitrogen content in the examined sewage sludge

Osady	N _{ogólny}	Frakcje azotu								
		wodorozpuszczalna			0,25 mol·dm ⁻³ H ₂ SO ₄ *			2,5 mol·dm ⁻³ H ₂ SO ₄ **		
		N _{og}	N-NH ₄	N _{org.}	N _{og}	N-NH ₄	N _{org.}	N _{og}	N-NH ₄	N _{org.}
		g·kg ⁻¹ s.m.								
1	48,86e	10,42d	0,69a	9,73d	5,68d	0,64b	5,04d	9,52d	2,50b	7,02d
2	56,28f	10,38d	0,58a	9,80d	4,76c	0,40a	4,36c	11,48e	2,49b	8,99e
3	26,04a	3,74a	1,01b	2,73a	3,43a	1,60d	1,83a	3,71a	1,65a	2,06a
4	38,08b	6,65bc	2,60d	4,05b	3,43a	1,51d	1,92a	6,37b	2,80b	3,57b
5	42,98d	7,56c	1,80c	5,76c	3,78ab	0,81b	2,97b	6,72b	3,52c	3,20b
6	39,62c	6,30b	1,67c	4,63b	4,20b	1,03c	3,17b	8,61c	2,63b	5,98c
średnio	41,98	7,51	1,39	6,12	4,21	1	3,21	7,73	2,6	5,13

* azot łatwo hydrolizujący; ** azot trudno hydrolizujący

a-f- wartości oznaczone w kolumnach różnymi literami różnią się statystycznie istotnie, $P < 0.05$

Tab. 4. Suma azotu rozpuszczalnego w osadach ściekowych

Tab. 4. The sum of soluble nitrogen in sewage sludge

Osady ściekowe	Suma azotu rozpuszczalnego $\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ s.m.	Udział w N_{og} (%)
1	25,62	52,43
2	26,62	47,30
3	10,88	41,78
4	16,45	43,20
5	18,06	42,02
6	19,11	48,23

WNIOSKI

- Badane osady ściekowe charakteryzowały się zróżnicowaną zasobnością w azot ogólny, wynoszącą ponad 87% między wartościami skrajnymi.
- Azot zawarty w badanych komunalnych osadach ściekowych występował we frakcjach chemicznych o zmiennej podatności na rozpuszczanie, jak i w różnych połączeniach w każdej z frakcji.
- Frakcje azotu rozpuszczalne w wodzie i potencjalnie szybko dostępne dla roślin stanowiły od 14,4 do 21,3% azotu ogólnego osadów, z różnym w nich udziałem formy amonowej i połączeń organicznych.
- We wszystkich frakcjach rozpuszczalnych azotu wysoki udział miał wolny azot amonowy, a więc względnie szybko dostępny dla roślin podczas mineralizacji osadów w glebie.
- Azot w połączeniach trwałych, nie hydrolizujących stanowił średnio od 47,6 do 58,2% ogólnej jego ilości w osadach ściekowych.

LITERATURA

1. GREINERT, A.; 2000. Ochrona i rekultywacja terenów zurbanizowanych. Wyd. Politechniki Zielonogórskiej; ss. 216.
2. GREINERT, H.; DRAB, M.; 1984. Możliwość wykorzystania kory sosnowej w uprawie pomidorów szklarniowych. Zeszyty Naukowe WSI w Zielonej Górze, Nr 74, 117-130.
3. CZEKAŁA J., WRÓBLEWSKA H., PIOTROWSKA M., 2010. Nitrogen and its fractions in compots from wood waste. Ecological Chemistry and Engineering A, 17(6):585-591.

4. BREMNER J.M., 1965. Inorganic forms of nitrogen. In: C.A. Black (ed.) *Methods of soil analysis. Part 2, Agronomy*, **9**, 1179-1237. Amer. Sci. Soc. Agr. Inc., Madison, USA.
5. GARAU M.A., FELIPO M.T, RUIZ DEVILLA M.C., 1986. Nitrogen mineralization of sewage in soils. *Journal Environmental Quality*, **15**, 225-229.
6. Główny Urząd Statystyczny, 2012. *Ochrona środowiska*. Warszawa.
7. HERNÁNDEZ T., MORALB R., PEREZ- ESPINOSAB A., MORENO-CASELLESB J., PEREZ-MURCIAB M. D., GARCÍA C., 2002. Nitrogen mineralisation potential in calcareous soils amended with sewage sludge. *Bioresource Technology*, **83** 3, 213-219.
8. KUZIEMSKA B., KALEMBASA S., 1997. Wpływ wapnowania, dawki i rodzaju osadów ściekowych oraz nawożenia NPK na plon, skład chemiczny roślin i gleby. Cz. I. Plon roślin. *Arch. Ochr. Środ.*, **23**, 1-1: 97-108.
9. MAĆKOWIAK CZ., 2000. Skład chemiczny osadów ściekowych i odpadów przemysłu spożywczego o znaczeniu nawozowym. *Pam. Puł.*, **4**(5): 131-143.
10. MAGDOF F.R., AMADON J.F., 1980. Nitrogen availability from sewage sludge. *Journal Environmental Quality*, **9**, 451-455.
11. LAMPERT C., M. ZESSNER, H. KROISS. Sewage sludge composition – a multifunctional information (internet) <http://www.bvsde.paho.org/bvsaar/cdlodos/pdf/sewagesludge1003.pdf>, 30.03.2013).
12. LINDEMANN W.C., CARDENAS M., 1984. Nitrogen mineralization potential and nitrogen transformations of sludge-amended soil. *Soil Science Society America Journal*, **48**, 1072-1077.
13. SIUTA J., 2002. *Przyrodnicze użytkowanie odpadów*. IOŚ, Warszawa.
14. SMITH J.L. Cycling of nitrogen through microbial activity. [in:] *Advances in Soil Science*, (eds.) Hatfield J.L., Steward B.A., Lewis Publishers, Boca Raton, London: 91-120.
15. STEVENSON F.J., 1994. *Humus chemistry. Genesis, composition, reactions*. Wiley-Interscience Publ., 512 pp.
16. WIECZOREK J., GAMBUŚ F., 2009. Porównanie działania obornika i komunalnych osadów ściekowych na plonowanie i skład chemiczny słonecznika w doświadczeniu lizymetrycznym. *Zesz. Prob. Post. Nauk Roln.*, **537**: 359-368.

NITROGEN AND ITS FRACTIONS IN MUNICIPAL SAWAGE SLUDGE

S u m m a r y

The paper presents the results of research on the share of nitrogen fractions in household sewage sludge. It was found that on average 41.8% to 52.4% of nitrogen in sludge underwent hydrolysis. Yet, it should be stressed that 14.4% to 21.3% of the total amount of nitrogen included bonds characterised by water-soluble fractions, and thus easily accessed by plants.

Key words: sewage sludge, nitrogen fractions