

III. Zhodnotenie kvality biokalov z čistiarní odpadových vôd potravinárskeho priemyslu z hľadiska obsahu minerálnych látok

MILAN SUHAJ – EVA BARANCOVÁ – ROMAN ŠPLHÁČEK

Súhrn. V príspevku sa zhodnocuje kvalita biokalov z vybraných čistiarní odpadových vôd potravinárskych závodov SSR z hľadiska obsahu minerálnych látok pre potrebu zariadenia aktivovaných kalov do systému doplnkových krmív a náhradných organických hnojív v poľnohospodárstve. Okrem vysokého obsahu živín sa zistil nadmerne vysoký obsah ťažkých kovov, ktorý znemožňuje priame použitie aktivovaných kalov na kŕmne účely a napriek vysokej hnojivej účinnosti limituje aj ich plné využívanie ako náhradného hnojiva v poľnohospodárstve.

Vzhľadom na stály nedostatok krmív vo svete a úbytok organických látok v pôde vzrastá záujem o využitie aj takých organických substrátov, ktoré sú produkciou a zároveň i odpadom čistiarní odpadových vôd (ČOV). Kaly z ČOV potravinárskych závodov, najmä z aktivačného procesu čistenia sú odpadom, ktorý sa svojím zložením podobá biomase s vysokým obsahom živín a dobrým hnojivým účinkom. O toto nezvratne pozitívne zistenie sa opiera koncepcia zariadenia biokalov do systému doplnkových krmív a náhradného organického hnojiva v poľnohospodárstve. Zariadenie biokalov do tohto systému však okrem iného vyžaduje aj sústavné sledovania obsahu cudzorodých látok, ktorých nadmerný prísun do pôdy a potom do potravín a krmív spôsobuje nežiadúcu odozvu v prírodnom prostredí. Ide najmä o minerálne látky, pretože ich nadmerný obsah je limitujúcou a najproblematickejšou stránkou aplikácie biokalov.

V rámci riešenia úlohy U 99-529-006, v ktorej sme komplexne charakterizovali aktivované kaly ČOV vytypovaných potravinárskych závodov SSR, sme sledovali obsah ťažkých kovov a zhodnotili kvalitu biokalov najmä v zmysle požiadaviek hygienických predpisov o cudzorodých látkach v požívatinách [1], platných i pre krmivá, ako aj podľa agrochemických metód hodnotenia

Ing. Milan Suhaj, Ing. Eva Barancová, Ing. Roman Šplháček, Výskumný ústav potravinársky Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

organických hnojív, ktoré vypracovala Nerudová [2]. O ich chemickom zložení, najmä o obsahu živín, aminokyselín a vitamínov skupiny B, sme referovali v [3, 5, 6] a o výsledkoch mikrobiologického hodnotenia informovali Šimková a Dudová [4].

Materiál a metódy

Sledovali sme obsah minerálnych látok v sušine 10 vzoriek aktivovaných kalov z čistiarní odpadových vôd týchto potravinárskych závodov:

Slovenská škrobárne, Boleráz,

Bratislavský mäsopriemysel, závod 04, Dunajská Streda,

Západoslovenské pivovary a sladovne, Hurbanovo.

Obsah makroelementov a mikroelementov sme sledovali v sušine aktivovaných kalov po predchádzajúcej mineralizácii pri 550 °C [7]. Mineralizáciu sme urýchľovali pridávaním malého množstva H_2O_2 a H_2SO_4 . Po prevedení kovov do roztokov pomocou HCl ($0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) sme minerálne látky Ca, K, Na a Mn stanovili atómovou emisnou spektrofotometriou, Zn, Fe, Cu, Pb a Cd atómovou absorpčnou spektrofotometriou na prístroji Varian AAS 875 použitím oxidačného plameňa acetylén-vzduch za podmienok uvedených v tabuľke 1.

Pri stanovení Ca, Mn, Fe, Zn a Cd sa použil vo výbojke prúd 5 mA, pri Cu 3,5 mA a pri Pb 7 mA. Pri stanoveniach sa použila kyveta typu CRA 90.

Tabuľka 1. Obsah minerálnych látok v sušine aktivovaného kalu z ČOV škrobárne Boleráz
Table 1. The content of mineral matters in dry matter of the activated sludge from the sewage treatment plant of Starch factory in Boleráz

Minerálna látka ¹	Vlnová dĺžka ² [nm]	Šírka štrbiny ³ [nm]	Prac. rozsah ⁴ [g.ml ⁻¹]
Ca	422.7	0.5	1 – 4
K	766.5	0.5	5 – 20
Na	589.0	0.5	5 – 20
Mn	403.1	0.5	1 – 5
Fe	248.3	0.5	2.5 – 10
Zn	213.9	1.0	0.4 – 1.6
Cu	324.7	0.5	2 – 8
Pb	217.0	1.0	0.5 – 3
Cd	228.8	1.0	0.1 – 1

¹Mineral matter; ²Wavelength; ³Width of slot; ⁴Range.

Výsledky a diskusia

Výsledky stanovenia makroelementov a mikroelementov v aktivovaných kaloch zo sledovaných ČOV potravinárskych závodov uvádzame v tabuľkách 2–4. V tabuľke 5 porovnávame zistený priemerný obsah minerálnych látok v aktivovaných kaloch s obsahom týchto látok v iných krmivách, ktoré uvádza ČSN 46 7007.

V predchádzajúcich prácach sme zhodnoili sledované aktivované kaly podľa vybraných výživových ukazovateľov a zistili, že biomasa má vysoký obsah živín, ktorý sa dá porovnať s inými krmivami [3–6]. Pri porovnaní obsahu minerálnych látok v biokaloch s inými vybranými krmivami, ako aj s NPK (tab. 5) však zistujeme, že obsah mikroelementov v sušine aktivovaných ka-

T a b u ľ k a 2. Obsah minerálnych látok v sušine aktivovaného kalu z ČOV škrobárne Boleráz
T a b l e 2. The content of mineral matters in dry matter of the activated sludge from the sewage treatment plant of Starch Factory in Boleráz

Minerálna látka ¹	x_{\min}	x_{\max}	\bar{x}
Na [g.kg ⁻¹]	2,37	81,8	18,64
Ca	4,76	11,67	8,21
K	4,82	7,91	6,73
Fe	0,66	7,31	2,59
Mn	0,84	3,63	2,13
Cu [mg.kg ⁻¹]	41,6	181,4	84,37
Zn	29,7	633,9	430,5
Pb	12,4	41,3	17,81
Cd	0,05	0,26	0,15

¹Mineral matter.

T a b u ľ k a 3. Obsah minerálnych látok v sušine aktivovaného kalu z ČOV mäso kombinátu Dunajská Streda

T a b l e 3. The content of mineral matters in dry matter of the activated sludge from the sewage treatment plant of Meat Factory in Dunajská Streda

Minerálna látka ¹	x_{\min}	x_{\max}	\bar{x}
Na [g.kg ⁻¹]	2,77	113,4	41,37
Ca	5,65	7,15	6,4
K	0,26	6,72	4,64
Fe	0	8,42	4,07
Mn	0,27	1,96	1,16
Cu [mg.kg ⁻¹]	8,26	103,7	66,87
Zn	16,3	1 000,0	618,5
Pb	16,2	58,44	37,32
Cd	0,54	2,92	1,73

¹Mineral matter.

T a b u l k a 4. Obsah minerálnych látok v sušine aktivovaného kalu z ČOV pivovaru Hurba
vo

T a b l e 4. The content of mineral matters in dry matter of the activated sludge from the sew
treatment plant of brewery in Hurbanovo

Minerálna látka ¹	x_{\min}	x_{\max}	\bar{x}
Na [g.kg ⁻¹]	4,11	171,9	60,6
Ca	1,14	11,7	6,42
K	1,6	6,11	5,32
Fe	1,58	36,51	11,33
Mn	1,64	6,99	4,31
Cu [mg.kg ⁻¹]	20,9	349,6	145,0
Zn	20,4	747,0	429,75
Pb	28,4	36,1	32,25
Cd	0,87	3,01	1,94

¹Mineral matter.

T a b u l k a 5. Priemerný obsah minerálnych látok v sušine aktivovaných kalov v porovna
s inými krmivami (podľa ČSN 46 7007) a NPK [1]

T a b l e 5. The mean content of mineral matters in dry matter of activated sludges in comp
son with other fodders (according to Czechoslov. Standard 46 7007) and NPK [1]

Biomasa ¹	Ca [g.kg ⁻¹]	P [g.kg ⁻¹]	K [g.kg ⁻¹]	Na [g.kg ⁻¹]	Fe [g.kg ⁻¹]	Zn [mg.kg ⁻¹]	Cu [mg.kg ⁻¹]	Po [mg.kg ⁻¹]	Cd [mg.kg ⁻¹]
1	8,21	14,8	6,73	18,64	2,59	430,5	84,37	17,81	0,1
2	6,4	18,45	4,64	41,37	4,07	618,5	66,87	37,32	1,7
3	6,42	7,04	5,32	60,6	11,33	429,75	145,0	32,25	1,9
kŕmne kvasnice ²	4,3	16,0	25,3	1,1	0,32	212,0	17,5		
mäsokostná múčka ³	48,7	26,6	8,4	20,3	1,49	123,0	10,0		
rybía múčka ⁴	42,7	25,7	9,1	7,3	0,93	92,0	7,0		
trávna múčka ⁵	11,3	2,7	13,4	2,2	0,15	77,0	5,8		
jačmeň ⁶	0,8	4,2	5,9	0,2	0,10	35,0	3,7		
NPK	bez obmedzenia ⁷					50	10	1	0,0

Aktivovaný kal z ČOV škrobárne Boleráz (1), mäsokombinátu Dunajská Streda (2) a pivov
Hurbanovo (3).

Activated sludge from the sewage treatment plant of the Starch Factory in Boleráz (1), M
Factory in Dunajská Streda (2) and Brewery in Hurbanovo (3).

¹Biomass; ²Feed yeasts; ³Meat-bone meal; ⁴Fish meal; ⁵Grass meal; ⁶Barley; ⁷Without lim
tion.

lov je niekoľkonásobne prekročený vo všetkých prípadoch sledovaných ČOV
potravinárskych závodov. Zvýšený obsah mikroelementov a makroelementov
(napr. Na) vyplýva jednak priamo z výrobných technológií závodov (sole
v mäso priemysle, NaOH používaný v mycích zariadeniach a v sanitačných
procesoch atď.), jednak z technológie prevádzky ČOV, v rámci ktorej
určitá časť aktivovaného kalu v závislosti od veku kalu do určitej miery
zmineralizovaná. To je ešte výraznejšie a všeobecne známe najmä v prípa

anaeróbne stabilizovaných kalov, ktoré sú konečným produktom biologických čistiarní odpadových vôd. Zvýšený obsah minerálneho podielu v aktivovaných kaloch je teda okrem hygienických problémov [4] limitujúcou stránkou ich aplikácie na krmné účely alebo ako hnojivo.

Z hodnôt priemerného obsahu minerálnych látok v aktivovaných kaloch (tab. 2–5) jednoznačne vyplýva, že uvažovaná biomasa v sušenom stave sa nemôže použiť na priame skrmovanie, ale iba ako prídavné krmivo v množstve približne 1–3 % tak, aby sa zabezpečilo dodržanie stanovených limitov pre obsah ťažkých kovov v zmysle hygienických predpisov [1]. Iba za týchto podmienok a súčasne neodmysliteľnom hygienickom zabezpečení aktivovaných kalov možno uvažovať o širšom využití tejto biomasy ako náhradného zdroja krmiva. Problematikou realizácie využívania biokalov na krmné účely v súvislosti so spracovaním aktivovaných kalov a ich hygienickým zabezpečením sa v súčasnosti zaoberá VÚPP Praha v rámci riešenia štátnej úlohy P 11-329-806 „Získavanie krmných biokalov z biologických čistiarní odpadových vôd potravinárskeho priemyslu“.

Na základe rozborov sušených aktivovaných kalov a metód na hodnotenie kalov pre agrochemické využitie [2], sme biomasu zo sledovaných ČOV potravinárskeho priemyslu SSR sledovali aj z hľadiska hnojivej účinnosti [5].

Podľa špeciálnych ukazovateľov hodnotenia hnojivého účinku biomasy, napr. pomerom C:N:P, obsahom spaliteľných látok a i., kaly zo sledovaných ČOV sa dajú porovnať s ostatnými hnojivami s vyšším obsahom organického podielu a fosforu. Z tohto hľadiska by posudzované biokaly plne vyhovovali kritériám, ktoré sa kladú na kvalitu organických hnojív. Zaradenie biokalov do systému organických hnojív vyžaduje však aj sledovanie ťažkých kovov. Ich obsah v sledovaných aktivovaných kaloch (tab. 5) je enormne vysoký, najmä v prípade Zn, Cu, Pb a Cd, kde sa presahuje povolený limit 10 až 100-násobne. Zvýšený obsah minerálneho podielu je najvýraznejší v prípade aktivovaných kalov z ČOV pivovaru Hurbanovo.

Poľnohospodárska produkcia z pôd hnojených kalmi musí obsahovať najviac také množstvo kovov, aké predpisuje smernica o cudzorodých látkach v potravinách [1]. Preto sa pri aplikácii kalov z ČOV na hnojenie musia riešiť podobné zásady, aké napr. pre využívanie kalov z ČOV verejných kanalizácií vypracovala Nerudová [2]. Všeobecne platí, že pri stanovení hnojivej dávky kalu sa vychádza z celkovej potreby dusíka pre danú plodinu, zo sorpčnej kapacity daného pôdneho druhu a z obsahu ťažkých kovov v kale, ktoré nesmú prekročiť limitné množstvo uvedené v pokynoch [2]. Odporúča sa postupovať tak, že z chemického zloženia biomasy a z uvažovanej plodiny na danom pozemku so známym pôdnym typom a určitou sorpčnou kapacitou sa určí potreba organických látok a hnojiva (kalu). Hnojiť kalmi sa odporúča v trojročných intervaloch. V súčasnosti sa pripravujú metodické pokyny na

využívania kalov ako hnojiva, v ktorých bude stanovené limitné množstvo ťažkých kovov pre 30-ročné obdobie [2].

Literatúra

- [1] Závazné opatrenia, č. 35. Hygienické požiadavky na cudzorodé látky v požívatinách. Vestník MZd SSR, 1977, č. 19–20.
- [2] NERUDOŤÁ, M.: Pokyny pro hnojení kalem z ČOV veřejných kanalizací na zemědělské pozemky. Praha, Hydroprojekt 1981.
- [3] BARANCOŤÁ, E. – SUHAJ, M.: - Chemické zloženie biokalov z čistiarní odpadových vôd potravinárskych závodov. Bull. PV, 26 (6), 1987, č. 2, s.
- [4] ŠIMKOŤÁ, M. – DUĐOŤÁ, D.: Mikrobiologické hodnotenie aktivovaných kalov z častírní odpadových vôd vybraných potravinárskych závodov. Bull. PV, 27, (7), č. 1–2, s. 141–146.
- [5] BARANCOŤÁ, E. – SUHAJ, M. – MOLČAN, L. a kol., Zhodnotenie biokalov ako druhej hotnej suroviny v potravinárskom priemysle a v poľnohospodárstve. Záverečná správa. Bratislava, Výskumný ústav potravinársky 1986.
- [6] BARANCOŤÁ, E. – SUHAJ, M.: II. Zhodnotenie kvality biokalov z ČOV potravinárskych priemyslu vzhľadom na obsah aminokyselín a vitamínov. Bull. PV, 26 (6) 1987, č. 3–4.
- [7] SEDLÁČEK, M. a kol.: Metody rozboru kalů a pevných odpadů. Praha, SZN 1978.

III. Оценка качества биологических илов из станций очистки сточных вод пищевой промышленности с точки зрения содержания минеральных веществ

Резюме

В статье авторы расценивают качество биологических илов из выбранных станций очистки сточных вод заводов пищевой промышленности СССР с точки зрения содержания минеральных веществ для потребностей внедрения активных илов в систему дополнительных кормов и суррогатов органических удобрений в сельском хозяйстве. Наряду с высоким содержанием питательных веществ было обнаружено сверхмерно высокое содержание тяжелых металлов, мешающее в непосредственном применении активных илов для кормовых целей и ограничивающее, не смотря на высокое удобрительное действие, их полное использование в виде суррогатного удобрения в сельском хозяйстве.

III. The quality evaluation of biological sludges from sewage treatment plant in food industry from the viewpoint of mineral matters content

Summary

The quality of biological sludges from chosen sewage treatment plants of food works in Slovakia from the viewpoint of mineral matters content is evaluated in this paper. The content of mineral matters is very important to include the activated sludges in the system of supplementary fodder and substitutional manures in the agriculture. Besides the high nutrient's content, the excessive high content of heavy metals was determined. Therefore, it is impossible to use the activated sludges directly for feeding. Also their use as the substitutional manure in agriculture is limited in spite of their high fertilizing effects.