

Oznaczanie składników głównych oraz wybranych zanieczyszczeń śladowych w materiale odpadowym z produkcji filcu kapeluszniczego

*Jacek Majewski, Danuta Matysek-Majewska,
Andrzej M. Grossman
Politechnika Śląska, Gliwice*

1. Wstęp

W przemyśle przetwórczym surowców pochodzenia naturalnego ważnym problemem staje się ocena zanieczyszczenia półproduktów i produktów finalnych niepożądanymi pierwiastkami. Związki tych pierwiastków mogą niekorzystnie oddziaływać w bezpośrednim kontakcie na organizm człowieka. Mogą również zanieczyszczać środowisko naturalne, podczas przeprowadzania ewentualnej utylizacji odpadów, powstających w procesie technologicznym.

W zależności od składu i poziomu zanieczyszczeń odpadów poszukuje się właściwych metod ich wykorzystania lub eliminacji. Z uwagi na to istotne jest, by w stosunkowo krótkim czasie możliwe było ustalenie poziomu zanieczyszczeń materiału odpadowego, w celu zminimalizowania zagrożenia skażenia środowiska.

Z danych literaturowych uzyskać można szereg informacji dotyczących analityki surowców naturalnych, w tym skór bydłych i króliczych [1÷5]. Brak jest jednak opracowań ustalających możliwość wykorzystania odpadów tego typu jako dodatków w procesie kompostowania.

2. Cel badań

Prowadzone badania miały na celu uzyskanie odpowiedzi na pytanie, czy produkty odpadowe, powstające w procesie technologicznym otrzymywania filcu kapeluszniczego, z racji swego naturalnego pochodzenia, mogą znaleźć zastosowanie jako składnik kompostów, służących do użyźniania gleby. Taki kierunek zagospodarowania odpadów jest przedmiotem opracowań zakładu, produkującego filce kapelusznicze. W związku z tym potrzebne jest zaproponowanie możliwie szybkich i prostych metod analizy składników głównych (makroelementów) oraz wybranych śladowych zanieczyszczeń (mikroelementów) takich jak: ołów, cynk, kadm, żelazo, nikiel i chrom. Zanieczyszczenia te mogą występować w materiale odpadowym wskutek stosowanego procesu technologicznego.

Zaproponowane metody oznaczeń zanieczyszczeń produktów odpadowych metalami powinny uwzględnić możliwości wykonywania analiz na terenie zakładu.

Materiał odpadowy stanowiły próbki pociętej skóry króliczej, poddanej wstępnej obróbce i depilacji w formie tzw. „makaronu skórzanego” oraz próbki włosia stosowanego w produkcji filcu kapeluszniczego.

3. Metodyka badań

Do oznaczania składników głównych (węgiel, wodór, azot, siarka) zastosowano analizator elementarny SHNS Perkin Elmer model 2400, seria 2. W oznaczeniach śladowych zanieczyszczeń posłużono się metodami spektrofotometrycznymi z uwagi na ich stosunkowo łatwą dostępność oraz prostotę wykonania. Przed oznaczeniami analizowany materiał poddawany był rozdrobnieniu.

Oznaczenia zanieczyszczeń prowadzono w roztworach po wstępnej mineralizacji, co związane było z koniecznością przeprowadzenia badań wstępnych w celu opracowania optymalnych warunków mineralizacji. Prowadzono próby mineralizacji z zastosowaniem stężonego roztworu kwasu azotowego(V), stężonego roztworu kwasu azotowego(V) z dodatkiem (do 5% objętościowych) stężonego (30%) roztworu nadtlenu wodoru oraz porównawczo w mineralizatorze mikrofalowym w stężonym roztworze kwasu azotowego(V), zgodnie z procedurą zalecaną przez instrukcję obsługi urządzenia.

Oznaczenia wykonywano metodą dodatków wprowadzając je z roztworów wzorcowych na wstępie postępowania analitycznego. Stosowano próbki o masach 0,1÷5,0 g, a końcowe oznaczenia prowadzono z części lub całości roztworu po mineralizacji z uwzględnieniem próby „zerowej”, która towarzyszyła całemu tokowi postępowania.

Do oznaczania ołowiu, cynku i kadmu zastosowano metody spektrofotometryczne z użyciem ditizonu. Ekstrakcyjno-spektrofotometryczna metoda ditizonowa oznaczania ołowiu uważana jest nadal przez wielu autorów za najbardziej zalecaną w analityce próbek organicznych, w tym biologicznych [1÷2]. Stosowano ekstrakcję ołowiu w obecności cyjanków, które tworzą trwałe kompleksy z jonami cynku, kadmu i niklu, zatem zapobiegają ich reakcji z ditizonom. Przed ekstrakcją wprowadzano roztwór winianu sodowo-potasowego w celu zapobieżenia ewentualnemu wytrącaniu łatwo hydrolizujących metali.

Cynk oznaczano w środowisku buforu octanowego (pH 4,0÷5,5) w obecności tiosiarczanu sodowego. Obecność tiosiarczanu gwarantuje tworzenie się trwałych kompleksów jonów takich jak miedź(II) i kadm(II) ewentualnie zawartych w roztworze.

Oznaczania kadmu prowadzono bez wstępnej ekstrakcji ze środowiska kwaśnego, stosując dwukrotną ekstrakcję ze środowiska alkalicznego zawierającego cyjanki [4].

Do oznaczania żelaza posłużono się metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem batofenantroliny. Do redukcji żelaza(III) do żelaza(II) stosowano roztwór chlorowodoru hydroksyloaminy, a reakcję barwną prowadzono w środowisku buforu octanowego (pH 5).

Do oznaczania niklu zastosowano metodą spektrofotometryczną z użyciem dimetylogliksymu po wstępnym, ekstrakcyjnym oddzieleniu ze środowiska 20%-owego roztworu winianu sodowo-potasowego.

Chrom oznaczano metodą spektrofotometryczną z zastosowaniem difenylokarbazydu, który reaguje w środowisku kwaśnym z jonami chromu(VI). Oznaczenia chromu prowadzono w środowisku kwasu siarkowego(VI). Dla utrzymania chromu w formie jonów Cr(VI) stosowano dodatek 0,1 molowego roztworu $KMnO_4$. Nadmiar utleniacza usuwano dodając po kropli wodny roztwór (2,5%-owy) azydku sodowego.

Dla porównania oznaczano zawartość tych zanieczyszczeń w roztworach po mineralizacji metodą AAS, w tym: kadm, ołów, nikiel i chrom oznaczano metodą bezpłomieniową (GF-AAS), cynk i żelazo metodą płomieniową (FI-AAS), a uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 3.

Z uwagi na fakt, że na wstępie linii technologicznej otrzymywania filcu kapeluszniczego surowiec poddaje się zrasaniu roztworem kwasu solnego z dodatkiem nadtlenu wodoru, uznano za celowe oznaczanie chlorków w odpadzie. Posłużono się w tym celu techniką analizy objętościowej (metoda Mohra). Analizy próbek odpadów wykonywano w roztworach po przeprowadzonej mineralizacji i dla porównania po wstępnej ekstrakcji rozdrobionych próbek odpadu wodą destylowaną.

4. Omówienie wyników i wnioski

Wyniki analizy składników głównych, jak również pierwiastków, stanowiących zanieczyszczenia śladowe zestawiono w tabelach 1÷3.

W tabeli 1 zamieszczono średnie zawartości składników głównych (węgla, wodoru, azotu i siarki) w próbkach odpadów.

Uzyskane wyniki potwierdzają skład typowy dla tego rodzaju materiału biologicznego (naturalne pochodzenie białkowe), a nieco wyższe zawartości siarki w próbkach sierści potwierdzając informacje odnośnie składu włosia, który ma podwyższoną zawartość siarki w stosunku do skóry (obecność cysteiny).

Próbki nie wykazywały wyraźnego zróżnicowania w zawartości głównych składników, a stosunkowo wysoka zawartość azotu jest korzystna. Wobec powyższego badany materiał może stanowić potencjalne źródło azotu powstającego w sposób naturalny, z możliwością dalszego wykorzystania, przykładowo w procesie fermentacji.

W tabeli 2 zamieszczono wartości średnie zawartości ołowiu, cynku, kadmu, niklu i chromu metodami spektrofotometrycznymi oraz średnie zawartości chlorków oznaczonych metodą objętościową. Uzyskane wartości średnie obliczano z 3 do 5 oznaczeń.

Rezultaty otrzymane metodami spektrofotometrycznymi wykazały zgodność z wynikami, otrzymanymi przy zastosowaniu metody AAS (tabela 3).

Tabela 1. Średnie zawartości składników głównych w wybranych próbkach odpadu

Table 1. Mean values of main components' concentration in selected samples of waste material

Próbka	C, % wag.	H, % wag.	N, % wag.	S, % wag.
Makaron skórzany 1	48,83	7,06	14,65	0,52
Makaron skórzany 2	45,22	7,25	13,94	0,38
Makaron skórzany 3	46,57	7,51	14,31	0,66
Włosie 1	43,74	6,24	15,05	2,73
Włosie 2	46,14	6,74	15,80	3,07

Średnie zawartości ołowiu w próbkach odpadu skórzanego wahały się od $2,4 \cdot 10^{-4}$ do $3,5 \cdot 10^{-4}$ %, podczas gdy w próbkach sierści oznaczono ten pierwiastek średnio na poziomie od $3,5 \cdot 10^{-4}$ do $4,1 \cdot 10^{-4}$ %.

Cynk w badanych próbkach występował średnio w zakresie $5,0 \cdot 10^{-3}$ % do $5,7 \cdot 10^{-3}$ %, podczas gdy w próbkach sierści od $1,31 \cdot 10^{-2}$ % do $1,84 \cdot 10^{-2}$ %.

Średnie zawartości kadmu w próbkach odpadu skórzanego wynosiły od $3,0 \cdot 10^{-5}$ % do $6,0 \cdot 10^{-5}$ %, a w próbkach sierści od $1,0 \cdot 10^{-4}$ % do $1,5 \cdot 10^{-4}$ %.

Zawartość żelaza w próbkach skór wynosiła średnio od $4,2 \cdot 10^{-3}\%$ do $6,3 \cdot 10^{-3}\%$, natomiast w próbkach sierści od $1,10 \cdot 10^{-2}\%$ do $1,48 \cdot 10^{-2}\%$.

Średnie zawartości niklu i chromu wahały się odpowiednio: niklu w próbkach skór od $3,0 \cdot 10^{-5}\%$ do $6,0 \cdot 10^{-5}\%$, oraz od $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ do $2,5 \cdot 10^{-4}\%$ w próbkach sierści.

Zawartość średnia chromu w próbkach skór wynosiła od $3,3 \cdot 10^{-5}\%$ do $4,0 \cdot 10^{-5}\%$, podczas, gdy w próbkach sierści od $4,3 \cdot 10^{-5}$ do $6,3 \cdot 10^{-5}\%$.

Średnie zawartości chlorków dla próbek odpadu skórzanego wynosiły od $6,95 \cdot 10^{-2}\%$ do $7,21 \cdot 10^{-2}\%$, a dla próbek sierści od $7,9 \cdot 10^{-2}\%$ do $9,6 \cdot 10^{-2}\%$.

Tabela 2. Średnie zawartości zanieczyszczeń wybranymi pierwiastkami próbek odpadu oznaczone spektrofotometrycznie

Table 2. Mean values of selected pollutants concentrations in samples of waste material determined using spectrophotometric methods

Próbka	Pb % wag.*	Zn % wag.	Cd % wag.	Fe % wag.	Ni % wag.	Cr % wag.	Cl % wag
Makaron sk. 1	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$5,70 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$6,95 \cdot 10^{-2}$
Makaron sk. 2	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$5,40 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$5,10 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$7,21 \cdot 10^{-2}$
Makaron sk. 3	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$7,03 \cdot 10^{-2}$
Włosie 1	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$9,10 \cdot 10^{-2}$
Włosie 2	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$8,30 \cdot 10^{-2}$
Włosie 3	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,90 \cdot 10^{-2}$
Włosie 4	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,51 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$9,60 \cdot 10^{-2}$

* $1 \cdot 10^{-4}\%$ odpowiada zawartości 1mg oznaczanego pierwiastka na kg odpadu

Tabela 3. Średnie zawartości zanieczyszczeń wybranymi pierwiastkami próbek odpadu oznaczone metodą AAS

Table 3. Mean concentrations of selected pollutants in samples of waste material determined using AAS technique

Próbka	Pb % wag.	Zn % wag.	Cd % wag.	Fe % wag.	Ni % wag.	Cr % wag.
Makaron sk. 1	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,40 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
Makaron sk. 2	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$6,10 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$5,10 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$
Makaron sk. 3	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$5,30 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$	$3,70 \cdot 10^{-3}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$
Włosie 1	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$1,40 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
Włosie 2	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$
Włosie 3	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$
Włosie 4	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$

Przeprowadzone badania pozwalają na stwierdzenie, że zróżnicowanie poziomu zanieczyszczeń oznaczanymi pierwiastkami w próbkach odpadu skórzanego jest niewielkie. Niewielkie zróżnicowanie poziomu zanieczyszczeń zaobserwowano również w próbkach sierści, w których przeprowadzono oznaczenia tymi samymi metodami. Tym niemniej wykazano w nich wyższe zawartości analizowanych metali niż w próbkach skór odpadowych.

Głównym produktem odpadowym z linii technologicznej produkcji filców kapelusznicych jest odpad skórzany, któremu towarzyszy niewielka ilość odpadowego włosia. Można stwierdzić, że poziom analizowanych zanieczyszczeń oznaczanymi metalami, w odpadach przeznaczonych do wykorzystania jako składniki użyźniające jest zdecydowanie niższy od dopuszczalnych zawartości tych pierwiastków w glebach (użytkach rolnych) dopuszczonych prawnie. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi [6], dopuszczalne wartości zanieczyszczeń wynoszą odpowiednio: Cd – 4 ppm, Zn – 300 ppm, Ni – 100 ppm, Cr – 150 ppm, Pb – 100 ppm.

5. Podsumowanie

Odpad skórzany pochodzący z produkcji filcu kapelusznicych na bazie sierści króliczej może być przeznaczony do uzyskiwania środków do użyźniania gleby, po spełnieniu obowiązujących wymogów, w tym uzyskaniu pozytywnych atestów mikrobiologicznych.

Literatura

1. **Peters, K. J.:** *Biological basis of sustainable animals production*, Livestock Production Science, 48(1), 82÷83. 1997.
2. **Poulsen O, Breum N.:** *Sorting and recycling of domestic waste. Review of occupational health problems and their possible causes*, The Science of the Total Environment, 168,(1), 33÷56. 1995.
3. **Cabeza L. F.; Taylor M. M.:** *Processing of leather waste: pilot scale of chrome shavings. Isolation of potentially valuable protein products and chromium*, Waste Management, 18, (3), 211÷218. 1998.
4. **Marczenko Z., Balcerzak M.:** *Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej*, PWN Warszawa, 1998.
5. **Matysek-Majewska D.:** *Zastosowanie spektrofotometrii VIS do oznaczania śladów metali w odpadach z produkcji filcu kapelusznicych*, Arch. Ochr. Środ. 29 (3). 2003. (przyjęta do druku)
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z dnia 09.09.2002 (Dz. U. 165. poz. 1359).

Determination of Main Components and Selected Pollutants in Waste Material from the Hat Felt Production

Abstract

In the processing industry of naturally occurring raw materials increasing attention is paid to the possibility of contamination of semi-finished and final products with some elements which may be harmful in the direct contact with a human body. They also may unfavourably "enrich" the environment during the utilisation processes of wastes coming from the industrial production.

Depending on the composition and levels of contaminants in waste materials the best methods for their utilisation and elimination are still sought. Owing to that it is essential to be able to determine the content of contaminants in waste material during a relatively short time in order to minimise additional risk for the environmental pollution.

The aim of investigations carried out was to answer the question: whether wastes forming during the process of felt production can be applied for fertilisation of soil. Apart from this the aim of the work was also to elaborate a simple and quick methods for the determination of main components and selected contaminants like lead, zinc, cadmium, iron, nickel and chromium in waste material.

Investigations were carried out for the samples of rabbit leather after preliminary treatment and depilation and samples of hair used for hat felt production. Leather samples were in the form of straps.

Taking into account the fact that in the preliminary stage of felt production the raw material is sprinkled with hydrochloric acid solution containing the addition of hydrogen peroxide the content of chlorides in wastes was determined. The volumetric method was applied for this purpose (Mohr's method). Results of analyses carried out in solutions after mineralisation were compared with those obtained after preliminary extraction of disintegrated samples of wastes with distilled water.

Obtained results confirm the typical composition of this kind of biological material (naturally occurring proteins). A little bit higher content of sulphur in samples of hair may be caused by the higher content of this element in the skin (the presence of cysteine).

The content of main components in samples does not show significant diversity. Relatively high content of nitrogen may be advantageous potential source of this element after decomposition of leftovers in fermentation processes.

It was found that the impurities level in analysed samples of leather and hair is definitely lower than the level of these impurities in soil.