

ŁUKASZ BAK<sup>1</sup>  
JAROSŁAW GAWDZIK<sup>2</sup>  
JOANNA MUSZYŃSKA<sup>3</sup>  
MARTA BRYK<sup>4</sup>

Kielce University of Technology

<sup>1</sup> e-mail: lbak@tu.kielce.pl

<sup>2</sup> e-mail: jgawdzik@tu.kielce.pl

<sup>3</sup> e-mail: jdługosz@tu.kielce.pl

<sup>4</sup> e-mail: sloneczko-ck@o2.pl

# EFFECT OF SEWAGE SLUDGE DIGESTION ON THE MOBILITY OF HEAVY METALS ON THE EXAMPLE OF THE WASTEWATER TREATMENT PLANT IN SITKÓWKA-NOWINY

## Abstract

*In sewage sludge, heavy metals can be dissolved, precipitated, co-precipitated with metal oxides, adsorbed or associated on particles of biological residue. Heavy metals come as oxides, hydroxides, sulphides, sulphates, phosphates, silicates, organic connections in the form of humic complexes, and compounds with complex sugars. Sequential extraction procedures based on Tessier et al. are widely used for examining sewage sludge. The method makes it possible to extract the following fractions that are operationally defined: exchangeable, bound to carbonates, reducible, oxidisable (bound to organic matter) and residual. For the investigations, communal sewage sludge was collected from mechanical-biological sewage treatment plant located in Sitkówka-Nowiny; the Świętokrzyskie Province, Poland. Heavy metal content [ppm] in the sewage sludge was collected before and after digestion process. After the digestion process, for a majority of metals, the content of reducible form is clearly decreased and the concentration of organic and residual fractions is increased. As a result of redistribution, copper, zinc and nickel mobility in the sludge decreased, and the strength of bond, measured with index  $I_R$  increased for all metals.*

**Keywords:** Heavy metals, sewage sludge, metals speciation, metal redistribution index  $I_R$

## 1. Introduction

Sewage sludge, generated in unit physical, physico-chemical and also biological processes of communal sewage treatment, makes an organo-mineral suspension, which is a disperse system. In this system, water with substances dissolved in it is the dispersive phase. The dispersed phase is composed of the solid phase containing particles of insoluble substances and microorganisms, and of the gaseous phase. In such type of sludge, high hydration and the presence of organic compounds susceptible to biological decomposition result in putrescibility and emission of foul odour.

To design technological processes for sewage sludge treatment and disposal, it is necessary to know the characteristic features of the sludge. They are always related to the source of sewage generation and the technology used for treatment.

In sewage sludge, heavy metals can be dissolved, precipitated, co-precipitated with metal oxides, adsorbed or associated on particles of biological residue. Heavy metals come as oxides, hydroxides, sulphides, sulphates, phosphates, silicates, organic connections in the form of humic complexes, and compounds with complex sugars [1, 2]. All those changes contribute to the diversity of chemical forms of heavy metals accumulated in the sewage sludge,

from where the mobile forms can migrate into to the soil environment [3].

The total heavy metal content does not provide a reliable indicator of the bioaccessibility of heavy metals. Such an assessment can only be made by determining the amounts of metals bound by individual components (fractions) of the sewage sludge. Sequence analysis is the method most frequently used to identify groups of compounds to which a metal is bound. Sequential extraction procedures based on Tessier et al. are widely used for examining sewage sludge. The method makes it possible to extract the following fractions that are operationally defined: exchangeable, bound to carbonates, reducible, oxidisable (bound to organic matter) and residual [4-9].

## 2. Materials and methods

For the investigations, communal sewage sludge was collected from mechanical-biological sewage treatment plant located in Sitkówka-Nowiny (the Świętokrzyskie Province, Poland) following the PN-EN ISO 5667-13:2004 standard.

Treatment and disposal of the sewage sludge generated at the sewage treatment plant is carried out by mechanical thickening of the surplus sludge and mesophilic digestion of the primary and surplus sludge.

Sludge digestion takes place in two separate sealed digesters (SD), cylindrical in shape, each having a capacity of 4200 m<sup>3</sup>. An old digester of 3000 m<sup>3</sup> capacity, presently out of service, is kept as a back-up facility. The digesters are independent, operating in parallel, complete-mixing septic tanks, where the process of mesophilic (37°C) methanogenic anaerobic digestion occurs. The sludge, which is subjected to this process, is heated outside the digester in tubular heat exchangers. The content of each digester is mixed 24 h/day using slow-rotating stirrer with two propellers.

### *The sequence extraction*

*The tests were conducted in accordance with the four-step BCR sequential extraction procedure introducing a change in the method of residual fraction mineralisation, i.e. aqua regia was used in the process of mineralisation [10].*

#### **Step one: acid soluble/exchangeable fraction (F-I)**

A 2 g sample of sewage sludge was placed in a 100 cm<sup>3</sup> test-tube for centrifuging. Then, 40 cm<sup>3</sup> of 0.11-molar acetic acid solution was added. The sample was shaken for 16 hours at room temperature. The extract

was separated from the sewage sludge by centrifuge (4000 rpm). The content of the water – soluble metals was marked in the liquid.

#### **Step two: reducible fraction (F-II)**

Sewage sludge was washed in 20 cm<sup>3</sup> of distilled water (shaken and centrifuged). Subsequently, 40 cm<sup>3</sup> of 0.1-molar hydroxylamine hydrochloride solution, of pH = 2, was added to the sewage sludge. Nitric acid was used for the correction of the pH value. The procedure was the same as in step one, the mixture was shaken and centrifuged. Fraction II metals were marked in the liquid.

#### **Step three: oxidisable fraction (F-III)**

The sewage sludge was carried over quantitatively to a quartz evaporating dish and 10 cm<sup>3</sup> of 30% hydrogen peroxide was added. The contents of evaporating dish were heated in a water bath at 85°C for one hour. The process was repeated with the addition of 10 cm<sup>3</sup> of 8.8-molar hydrogen peroxide solution to the sewage sludge. After drying, the sewage sludge sample was transferred to test-tubes to be centrifuged and then 50 cm<sup>3</sup> of ammonium acetate solution (1 mol/dm<sup>3</sup>, pH = 2; nitric acid was used to correct the pH value) was added. The sample was shaken for 16 hours and afterwards the sewage sludge was separated from the extract. Fraction III metals were marked in the solution.

#### **Step four: residual fraction (F-IV)**

The sludge was washed and dried to a solid state. The microwave mineralization of the residual fraction was conducted with nitric acid; 10 cm<sup>3</sup> of concentrated nitric acid were added carefully to a 50 cm<sup>3</sup> teflon reaction cells together with 0.5 g of sludge. The teflon reaction cells was microwave-heated for 30 min. using Multivawe 3000 platform. After cooling, 10 cm<sup>3</sup> of deionized water were added. The sewage sludge was dissolved, carried over to a metal measuring flask and topped up with 100 cm<sup>3</sup> of distilled water. Then, the sample was mixed and strained to a dry dish. In the filtrate, the metal forms, Fraction IV, were marked.

The heavy metals in the extracts obtained were determined in accordance with ISO 9001:2000 using a Perkin-Elmer Optima 8000 ICP-OES.

## 3. Results and discussion

The experimental results are presented in Figures 1-5. The results of determination of the sludge heavy metal content in the fractions concerned are reported on dry-weight basis and presented in Figure 1 – before digestion, and Figure 3 – after digestion. Figures 2

and 4 show a relative content (mass percentage) of a selected heavy metal determined in the BCR fraction in relation to its total content in the sewage sludge. The sequence analysis performed in the tests demonstrated the presence of various metal forms in the sewage sludge.

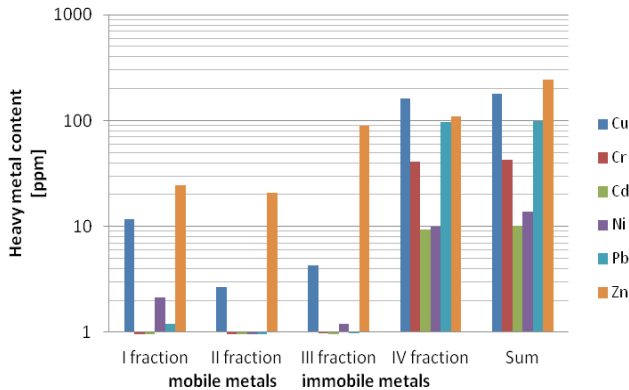


Fig. 1. Heavy metal content [ppm] in the sewage sludge collected before digestion

The average content of heavy metals under consideration expressed in ppm in separate fractions in the sludge collected prior to digestion is shown in the following series of decreasing ppm content:

- for Cu: FIV (160.11) > FI (11.67) > FIII (4.28) > FII (2.68)
- for Cr: FIV (40.51) > FIII (0.98) > FI (0.76) > FII (0.29)
- for Cd: FIV (9.31) > FIII (0.56) > FI (0.19) > FII (0.16)
- for Ni: FIV (10.02) > FI (2.15) > FIII (1.19) > FII (0.49)
- for Pb: FIV (96.45) > FI (1.19) > FIII (0.97) > FII (0.12)
- for Zn: FIV (108.9) > FIII (89.1) > FI (24.5) > FII (20.9)

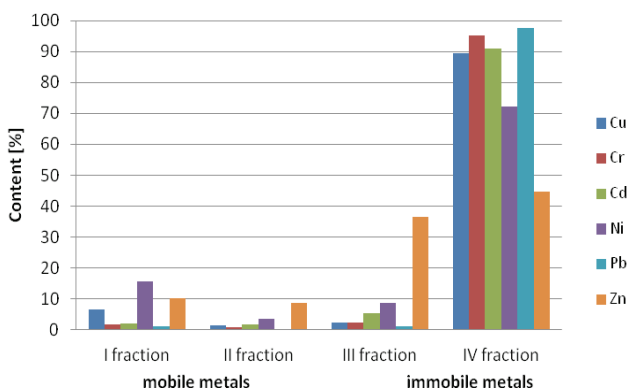


Fig. 2. Percentage content of heavy metals in individual mobility groups in the sewage sludge collected before digestion

As regards heavy metals obtained in fraction I, which are water-soluble and bound to carbonates, the highest content, exceeding 10%, was found for nickel and for zinc (Fig. 2). Except for copper, the content of which amounted to only less than 7%, other heavy metals showed a small percentage content – lower than 3%. Nickel and zinc were also the most mobile metals, 18.5% and 19.8%, respectively.

In the residual fraction, the highest heavy metal content for was found for lead. In fraction IV, it constituted as much as 97.2% of the content. Chromium and cadmium contents were also high, 95.1% and 91.9%, respectively (Fig. 2). The lowest percentage content in fraction IV was shown by zinc, it amounted to only 45.6%.

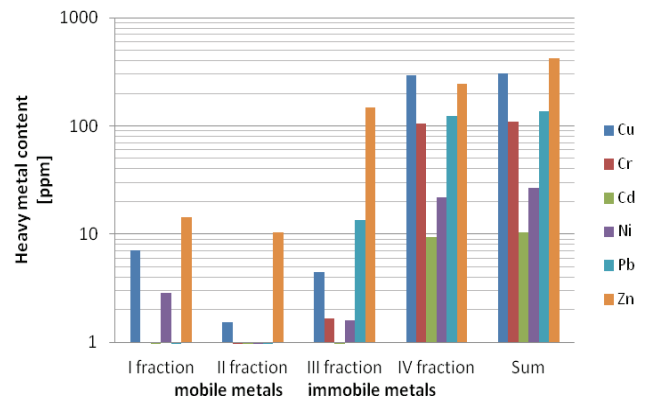


Fig. 3. Heavy metal content [ppm] in the sewage sludge collected after digestion

The average content of heavy metals under consideration expressed in ppm in separate fractions in the sludge collected after digestion is shown in the following series of decreasing ppm content:

- for Cu: FIV (295.18) > FI (7.02) > FIII (4.43) > FII (1.52)
- for Cr: FIV (105.97) > FIII (1.67) > FI (1.0) > FII (0.31)
- for Cd: FIV (9.41) > FIII (0.65) > FI (0.14) > FII (0.07)
- for Ni: FIV (21.97) > FI (2.85) > FIII (1.59) > FII (0.5)
- for Pb: FIV (123.52) > FIII (13.45) > FI (0.2) > FII (0.03)
- for Zn: FIV (246.7) > FIII (148.3) > FI (14.3) > FII (10.4)

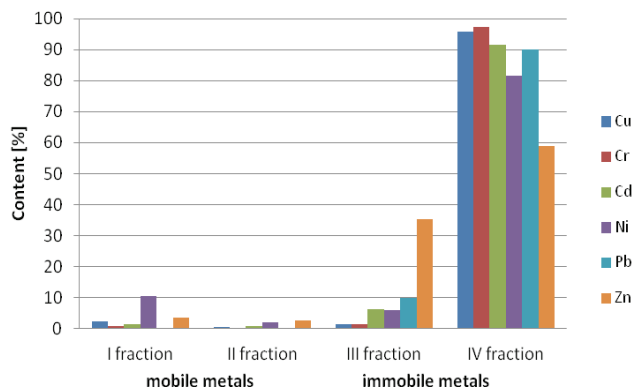


Fig. 4. Percentage content of heavy metals in individual mobility groups in the sewage sludge collected after digestion

As regards heavy metals obtained in fraction I, which are water-soluble and bound with carbonates, the nickel content was found to be 10.9% (Fig. 4). Apart from zinc, the content of which was a little less than 3.4%, other heavy metals showed a low percentage content, less than 2.3%. Nickel was also the most mobile metal (fraction I + fraction II = 12.5%).

The results of tests for stabilised communal sewage sludge confirmed trends in heavy metal concentrations observed in immobile fractions (fraction III and fraction IV). Copper, lead and zinc showed a substantial content of the fraction bound to organic matter and/or sulphides (fraction III).

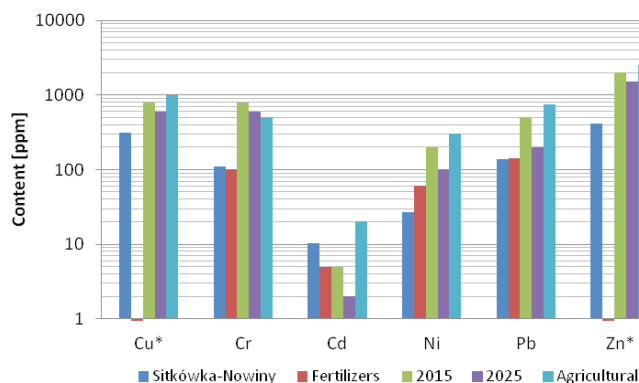


Fig. 5. Amounts of heavy metals in communal sewage sludge intended for land application in accordance with different guidelines [11]

The highest heavy metal content in the residual fraction was found for copper. In fraction IV it constituted as much as 95.8%. The contents of chromium and cadmium were also high, 97.3 and 91.6% respectively (Fig. 4). The lowest percentage content was found for zinc, only 58.8%. Copper and chromium showed the highest cumulative values (fraction III + fraction IV) as regards immobility. The

content levels of heavy metals in the sewage sludge under consideration did not exceed the admissible limits that are in force in Poland for the sludge intended for agricultural use [11].

Metal redistribution index  $I_R$  provides information on the strength of metal bond with mineral and organic soil components over the time that elapsed from the moment of contamination. The index can take on values from interval  $0 \leq I_R \leq 1$ . If a metal occurs in the form that is readily soluble and exchangeable, the value of  $I_R$  is close to zero. If  $I_R \approx 1$ , the metal is predominantly found in stable forms, mainly in the residual one. Intermediate values indicate a varied metal content both in mobile and stable forms. Index  $I_R$  is expressed by formula [12]:

$$I_R = \sum_{i=1}^k \frac{i^2 \cdot F_i}{k^2}$$

where:  $i$  – denotes a successive stage of the sequential extraction,  $k$  – maximum number of extractions (in the BCR procedure,  $k = 4$ ),  $F_i$  – relative metal content in the  $i$ th chemical form

The index values obtained for individual metals are shown in Table 1.

Table 1. Metal redistribution index  $I_R$  in the sewage sludge before and after digestion

Index	Trial type	Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn
$I_R$	before digestion	0.94	0.92	0.96	0.79	0.98	0.69
	after digestion	0.96	0.97	0.99	0.87	0.96	0.79

#### 4. Conclusions

In the sewage sludge from the Sitkówka-Nowiny sewage treatment plant, heavy metals occurred mainly in the forms that are considered immobile. They were metals bound to aluminosilicates, and their sulphides, and also stable metal-organic connections. These forms do not pose a toxicological hazard. The content levels of heavy metals in the sewage sludge under consideration did not exceed the admissible limits that are in force in Poland for the sludge intended for agricultural use.

The results of sequential extraction indicate that metals were characterised by a substantial content of potentially stable forms (residual fraction). After the digestion process, for a majority of metals, the content of reducible form is clearly decreased and the concentration of organic and residual fractions is increased. As a result of redistribution, copper, zinc

and nickel mobility in the sludge decreased, and the strength of bond, measured with index  $I_R$  increased for all metals.

## References

- [1] Alvarez E.A., Mochón M.C., Jiménez Sánchez J.C., Rodríguez M.T.: *Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants*, Chemosphere 47 (2002), p. 765-775.
- [2] Weiner R.F., Matthews R.A.: *Environmental Engineering*, Elsevier Science, Burlington 2003.
- [3] Xiang L., Chan L.C., Wong J.W.C.: *Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria*, Chemosphere 41 (2000), p. 283-287.
- [4] Wilk M., Gworek B.: *Heavy metals in sewage sludge*, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych 39 (2009), p. 40-59 (in Polish).
- [5] Ming C., Xiao-Ming L., Qi Y., Guang-Ming Z., Ying Z., De-Xiang L., Jing-Jin L., Jing-Mei H., Liang G.: *Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changasha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China*, Journal of Hazardous Materials (160) 2008, p. 324-329.
- [6] Joksič A.S., Katz S.A., Horvat M., Milačić R.: *Comparison of single and sequential extraction procedures for assessing metal leaching from dredged coastal sediments*, Water, Air, and Soil Pollution 162 (2005), p. 265-283.
- [7] Lopez-Sanchez J.F., Rubio R., Rauret G.: *Comparison of two sequential extraction procedures for trace metal partitioning in sediments*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry 51 (1993), p. 113-121.
- [8] Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C.: *Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples*, Journal of Environmental Monitoring 4 (2002), p. 823-857.
- [9] Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.: *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*, Analytical Chemistry, 51 (1979), p. 844-851.
- [10] Latosińska J., Gawdzik J.: *Effect of incineration temperature on the mobility of heavy metals in sewage sludge ash*, Environment Protection Engineering, 38(3) (2012), p. 31-44.
- [11] The Ordinance of the Minister of Environment of 06.02.2015 on the sewage sludge, Journal of Laws No. 257 (in Polish).
- [12] Han F.X., Banin A., Kingery W.L., Triplett G.B., Zhou L.X., Zheng S.J.: *New approach to studies of heavy metal redistribution in soil*, Advances in Environmental Research 8 (2003), p. 113-120.

Łukasz Bąk  
Jarosław Gawdzik  
Joanna Muszyńska  
Marta Bryk

# Wpływ fermentacji osadów ściekowych na mobilność metali ciężkich w oczyszczalni ścieków w miejscowości Sitkówka-Nowiny

## 1. Wprowadzenie

Osady powstające w fizycznych, fizyczno-chemicznych i biologicznych procesach jednostkowych oczyszczania ścieków komunalnych stanowią zawieszinę organiczno-mineralną będącą układem dyspersyjnym. W układzie tym fazą dyspersyjną jest woda wraz z rozpuszczonymi w niej substancjami, zaś fazą zdypergowaną tworzą: faza stała utworzona przez cząstki substancji nierozpuszczalnych i mikroorganizmy oraz faza gazowa. Wysokie uwodnienie oraz obecność poddatnych na rozkład biologiczny związków organicz-

nych w tego typu osadach powodują skłonność do zagniwania i wydzielania nieprzyjemnych zapachów.

Znajomość cech charakterystycznych danego osadu jest niezbędna do właściwego zaprojektowania procesów technologicznych jego przeróbki i unieszkodliwiania. W każdym przypadku są one pochodną źródła powstawania ścieków oraz zastosowanej technologii ich oczyszczania.

W osadach ściekowych metale ciężkie mogą występować w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowane lub zaso-

cjonowane na cząstkach resztek biologicznych, a także mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi [1, 2]. Wszystkie te przemiany wpływają na zróżnicowanie form chemicznych metali ciężkich skumulowanych w osadach ściekowych, z których formy mobilne mogą przenikać z osadów do środowiska gruntowego [3].

Ogólna zawartość metali ciężkich nie jest miarodajnym wskaźnikiem oceny biodostępności metali ciężkich. Oceny takiej można dokonać jedynie poprzez określenie ilości metali związanych przez poszczególne składniki (frakcje) osadów ściekowych. Najczęściej stosowaną metodą jest analiza sekwencyjna, pozwalająca na identyfikację grup związków, z którymi metal jest związany. Powszechnie stosowaną metodą ekstrakcji sekwencyjnej osadów ściekowych jest metoda wg Tessiera i in., która pozwala na wyodrębnienie następujących operacyjnie zdefiniowanych frakcji: wymiennej, węglanowej, redukcyjnej, utleniającej (związanej z materią organiczną) oraz rezydualnej [4].

## 2. Materiały i metody badań

Do badań wykorzystano komunalne osady ściekowe pobrane zgodnie z PN-EN ISO 5667-13:2004 z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Sitkówce-Nowiny (woj. świętokrzyskie).

Przeróbka i unieszkodliwianie osadów ściekowych powstających na oczyszczalni prowadzone jest przez mechaniczne zagęszczanie osadu nadmiernego, fermentację mezofilową osadu wstępnego i nadmiernego.

Fermentacja osadów odbywa się w dwóch cylindrycznych, zamkniętych wydzielonych komorach fermentacyjnych (WKF), każda o pojemności 4200 m<sup>3</sup>. Jako rezerwę pozostawiono stary WKFz o pojemności 3000 m<sup>3</sup>, który obecnie wyłączony jest z eksploatacji. WKF są niezależnymi, pracującymi równolegle reaktorami przepływowymi pełnego wymieszania. Zachodzi w nich proces mezofilowej (37°C), metanowej fermentacji osadu. Osad, który poddawany jest temu procesowi podgrzewany jest poza komorą w rurowych wymiennikach ciepła. Zawartość każdego WKF mieszana jest 24 h/dobę wolnoobrotowym mieszadłem z dwoma śmigłami.

*Przebieg ekstrakcji:*

### **Krok pierwszy – ekstrakcja metali wymiennalnych i/lub związanych z węglanami (F-I):**

Odważono 2 g osadu ściekowego i przeniesiono do próbki wirnikowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup>. Następ-

nie dodano 40 cm<sup>3</sup> 0,11-molowego roztworu kwasu octowego. Próbę wytrząsano 16 h w temperaturze pokojowej. Oddzielono ekstrakt od osadu ściekowego poprzez wirowanie (4000 obr/min). W cieczy oznaczono zawartość metali ciężkich.

### **Krok drugi – ekstrakcja frakcji redukowalnych (F-II):**

Osad ściekowy przemyto 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej (wytrząsano i wirowano). Następnie do osadu ściekowego dodano 40 cm<sup>3</sup> 0,1-molowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy o pH = 2. Do korekty pH wykorzystano kwas azotowy. Postępowano jak w kroku pierwszym (wytrząsano i wirowano). W cieczy oznaczono metale frakcji II.

### **Krok trzeci – ekstrakcja frakcji utleniających (F-III):**

Osad ściekowy przeniesiono ilościowo do parownic kwarcowych i dodano 10 cm<sup>3</sup> 30% nadtlenku wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze 85°C w czasie jednej godziny. Czynność powtórzono, dodając do osadu ściekowego 10 cm<sup>3</sup> 8,8-molowego roztworu nadtlenku wodoru. Po wystudzeniu próbę osadu ściekowego przeniesiono do próbek wirnikowych, po czym dodano 50 cm<sup>3</sup> roztworu octanu amonu (1 mol/dm<sup>3</sup>, pH = 2). Próbę wytrząsano 16 h, a następnie oddzielono osad ściekowy od ekstraktu. W roztworze oznaczono formy metali III.

### **Krok czwarty – identyfikacja zawartości frakcji rezydualnej, ZFR (F-IV):**

Osad przemyto i wysuszono do stałej masy. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono z udziałem wody królewskiej. Do kolby stożkowej o objętości 300 cm<sup>3</sup> zawierającej 0,5 g osadu dodano ostrożnie 30 cm<sup>3</sup> stęż. HCl i 10 cm<sup>3</sup> stęż. HNO<sub>3</sub>. Zawartość kolby ogrzewano 30 minut, następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm<sup>3</sup> HCl (1+5), rozpuszczono osad ściekowy i przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm<sup>3</sup>, następnie wymieszano i przesączono zawartość kolby do suchego naczynia. W przesączu oznaczono metale frakcji IV.

## 3. Wyniki i dyskusja

Uzyskane wyniki badań zaprezentowano na rysunkach 1-5. Rysunki 1 oraz 3 przedstawiają wyniki oznaczeń zawartości metali ciężkich w badanych frakcjach w przeliczeniu na suchą masę osadu, odpowiednio rysunek 1 – przed fermentacją i rysunek 3 – po fermentacji. Rysunki 2 i 4 przedstawiają względną zawartość

wybranego metalu (% mas.) ciężkiego oznaczanego we frakcji BCR w stosunku do jego sumarycznej zawartości w osadzie ściekowym. Przeprowadzona analiza sekwencyjna wykazała, że w osadach ściekowych są obecne różnorodne formy metali.

Średni udział badanych metali ciężkich wyrażonych w ppm w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym pobranym przed fermentacją przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości ppm:

- dla Cu: FIV (160,11) > FI (11,67) > FIII (4,28) > FII (2,68)
- dla Cr: FIV (40,51) > FIII (0,98) > FI (0,76) > FII (0,29)
- dla Cd: FIV (9,31) > FIII (0,56) > FI (0,19) > FII (0,16)
- dla Ni: FIV (10,02) > FI (2,15) > FIII (1,19) > FII (0,49)
- dla Pb: FIV (96,45) > FI (1,19) > FIII (0,97) > FII (0,12)
- dla Zn: FIV (108,9) > FIII (89,1) > FI (24,5) > FII (20,9)

W przypadku metali ciężkich uzyskanych we frakcji I, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, największy udział, bo ponad 10%, odnotowano dla niklu oraz dla cynku (rys. 2). Poza miedzią, której udział wyniósł niespełna 7%, pozostałe metale ciężkie uzyskały niewielki – bo niższy niż 3% udział. Nikiel oraz cynk były również metalami najbardziej mobilnym, odpowiednio 18,5% oraz 19,8%.

Największą zawartość metali ciężkich we frakcji rezydualnej odnotowano dla ołowiu. W przypadku frakcji IV stanowił on aż 97,2% udziału. Wysoka była również zawartość chromu i kadmu, odpowiednio 95,1% oraz 91,9% (rys. 2). Najmniejszy udział procentowym we frakcji IV wystąpił w przypadku cynku i wynosił jedynie 45,6%.

Średni udział badanych metali ciężkich wyrażonych w ppm w wydzielonych frakcjach, w analizowanym osadzie ściekowym pobranym po fermentacji, przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości ppm:

- dla Cu: FIV (295,18) > FI (7,02) > FIII (4,43) > FII (1,52)
- dla Cr: FIV (105,97) > FIII (1,67) > FI (1,0) > FII (0,31)
- dla Cd: FIV (9,41) > FIII (0,65) > FI (0,14) > FII (0,07)
- dla Ni: FIV (21,97) > FI (2,85) > FIII (1,59) > FII (0,5)

- dla Pb: FIV (123,52) > FIII (13,45) > FI (0,2) > FII (0,03)
- dla Zn: FIV (246,7) > FIII (148,3) > FI (14,3) > FII (10,4).

W przypadku metali ciężkich uzyskanych we frakcji I, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, prawie 10,9% udział odnotowano dla niklu (rys. 4). Poza cynkiem, którego udział wyniósł niespełna 3,4%, pozostałe metale ciężkie uzyskały niewielki bo niższy niż 2,3% udział procentowy. Nikiel był również metalem najbardziej mobilnym (frakcja I + frakcja II = 12,5%).

Wyniki badań dla ustabilizowanych komunalnych osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych (frakcja III i frakcja IV). Miedź, ołów oraz cynk wykazały znaczną zawartość frakcji związanej z materią organiczną i/lub siarczkową (frakcja III).

Największą zawartość metali ciężkich we frakcji rezydualnej odnotowano dla miedzi. W przypadku frakcji IV stanowił on aż 95,8% udziału. Wysoka była również zawartość chromu i kadmu, odpowiednio 97,3 oraz 91,6% (rys. 4). W najmniejszym udziale procentowym wystąpił cynk, jedynie 58,8%. Miedź oraz chrom wykazują sumarycznie najwyższą niemobilność (frakcja III + frakcja IV).

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 wartość w przedziale  $0 \geq I_R \geq 1$ . Jeżeli metal występuje w formie łatwo rozpuszczalnej i wymiennej, to wartość  $I_R$  jest bliska zero, natomiast w przypadku gdy  $I_R \approx 1$ , metal dominuje w formach stabilnych, głównie w pozostałościowej. Wartości pośrednie wskazują na zróżnicowany udział metalu zarówno w formach mobilnych, jak i stabilnych.

#### 4. Wnioski

W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków Sitkówka-Nowiny metale ciężkie występowały głównie w formach uznawanych za niemobilne. Były to metale związane z glinokrzemianami oraz ich siarczki i trwałe połączenia metaloorganiczne. Formy te nie stanowią zagrożenia toksykologicznego. Poziomy zawartości metali ciężkich w badanych osadach ściekowych nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania rolniczego.

Wyniki ekstrakcji sekwencyjnej wskazują, że metale charakteryzowały się znacznym udziałem form po-

tencjalnie stabilnych (pozostałościowa). Po procesie fermentacji dla większości metali odnotowano wyraźne zmniejszenie się udziału formy zredukowanej oraz wzrost stężenia frakcji organicznej i pozostałościowej. Na skutek redystrybucji, w osadzie nastąpiło zmniejszenie mobilności miedzi, cynku i niklu oraz wzrost siły wiązania, mierzonej wskaźnikiem  $I_R$ , dla wszystkich metali.