

Jarosław GAWDZIK¹ i Jolanta LATOSIŃSKA¹

ANALIZA MOBILNOŚCI METALI CIĘŻKICH W WYBRANYCH OSADACH ŚCIEKOWYCH Z OCZYSZCZALNI ŚCIEKÓW O RÓŻNEJ PRZEPUSTOWOŚCI

ANALYSIS OF HEAVY METALS MOBILITY IN MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE FROM DIFFERENT CAPACITY SEWAGE TREATMENT PLANTS

Abstrakt: W artykule przedstawiono wyniki badań nad mobilnością metali ciężkich. Metodologia zastosowana w pracy została zaproponowana przez Community Bureau of Reference (BCR). Dostarczone do badań osady ściekowe pochodziły z pięciu komunalnych oczyszczalni ścieków z Polski centralnej. Oczyszczalnie różniły się zarówno wielkością (RLM), jak i sposobem stabilizacji osadów ściekowych. Wykazano, że metale ciężkie były obecne głównie we frakcjach niemobilnych, które nie mają istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym. Wykazano wpływ wielkości oczyszczalni ścieków na formy występowania metali ciężkich. Postawiono hipotezę, że formy miedzi w osadach ściekowych są charakterystyczne dla tego metalu. Uzyskana metodą ekstrakcji sekwencyjnej (BCR) osadów ściekowych zawartość cynku, ołowiu, kadmu, niklu i chromu nie zależała w sposób jednoznaczny od sposobu stabilizacji osadów ściekowych.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, metale ciężkie, ekstrakcja sekwencyjna, mobilność metali ciężkich

Osady ściekowe powstające w oczyszczalniach ścieków mają cenne wartości nawozowe i mogą być używane w rolnictwie pod warunkiem, że zawartość mikrozanieczyszczeń nie wywoła negatywnych skutków w środowisku glebowym [1-3].

Wysoka zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych może mieć związek ze znaczącym udziałem ścieków przemysłowych (np.: garbarskich, lakierniczych, hutniczych) w ogólnej masie ścieków miejskich. Ponadto metale ciężkie pochodzą ze spływów powierzchniowych oraz występują w ściekach w następstwie korozji przewodów kanalizacyjnych.

Metale ciężkie w ściekach występują w formie zawiesin oraz w postaci rozpuszczonej.

Procesy oczyszczania ścieków, w tym proces defosfatacji, a także procesy strącania chemicznego wapnem, prowadzą do kumulacji metali ciężkich w osadach oraz ich usunięcia ze ścieków [4-6]. Również procesy bioakumulacji masy przez mikroorganizmy w komorach osadu czynnego oraz proces fermentacji metanowej (utworzenie niemobilnych siarczków metali ciężkich) sprzyjają transferowi metali ciężkich ze ścieków do osadów [3].

W osadach ściekowych metale ciężkie występują w postaci rozpuszczonej, wytrąconej, współstrąconej z tlenkami metali, zaadsorbowane lub zasocjowane na cząstkach resztek biologicznych [1]. Mogą mieć formę tlenków, wodorotlenków, siarczków, siarczanów, fosforanów, krzemianów, organicznych połączeń w postaci kompleksów huminowych oraz związków z cukrami złożonymi [6]. Powyższe przemiany wpływają na zróżnicowanie form chemicznych metali ciężkich skumulowanych w osadach ściekowych, z których jednak część (formy mobilne) może przenikać z osadów do środowiska gruntowego [7].

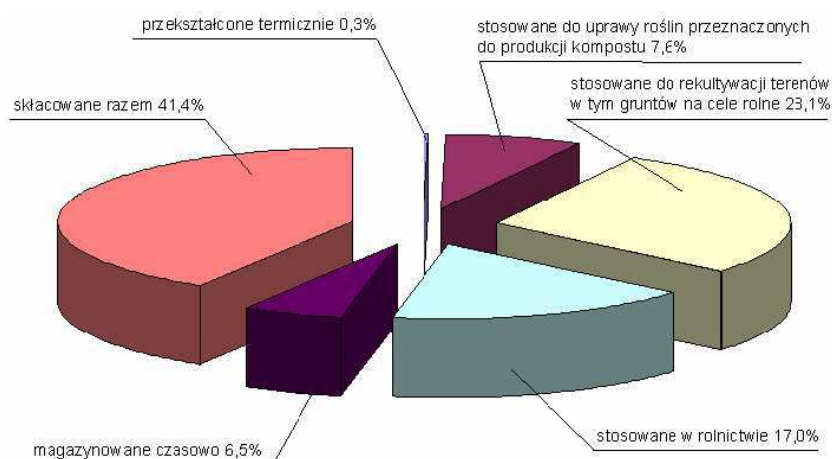
Obowiązujące przepisy prawa w Polsce, określające maksymalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych stosowanych do celów rolniczych (DzU Nr

¹ Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce, tel. 41 342 45 71, fax 41 342 45 27, email: jgawdzik@tu.kielce.pl, jlatosin@tu.kielce.pl

137, poz. 924 z dnia 13 lipca 2010 r.), dotyczą całkowitej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku miedzi oraz chromu.

Według wytycznych Rozporządzenia Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, do oznaczenia tych metali zalecana jest metoda analityczna po mineralizacji próbek wodą królewską (lub stężonymi kwasami) z wykorzystaniem spektrofotometru AAS.

Osad ściekowy z beztlenowej komory fermentacyjnej komunalnych oczyszczalni ścieków zawiera niezbędne dla wzrostu roślin składniki odżywcze, takie jak: azot, fosfor, potas, wapń, mikroelementy i może zostać ponownie wykorzystany w rolnictwie lub przy rekultywacji gruntów po procesie kompostowania [4, 5]. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce

Fig. 1. Methods of sewage sludge management in Poland

Jedną z głównych przeszkód rolniczego wykorzystania osadów ściekowych jest duża zawartość metali ciężkich, która może powodować skażenie środowiska [6-10].

Metale, które przenikają z tych źródeł do gleby, wody i powietrza, stanowią bezpośrednie zagrożenie dla zdrowia człowieka, powodując wiele chorób cywilizacyjnych. Wpływ tych zanieczyszczeń jest znaczny, ponieważ organizmy reagują silnie zarówno na ich niedobór, jak i nadmiar oraz zachwianie wzajemnej ich proporcji.

Do metali ciężkich, oprócz uznawanych za bezwzględnie szkodliwe: kadmu, ołowiu, arsenu i rtęci, należą także mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju, takie jak miedź i cynk, które jednak w większym stężeniu w roślinach, u zwierząt i ludzi stają się toksyczne [5]. Metale ciężkie występują w sposób naturalny w każdym środowisku w ilościach odpowiadających wartości tzw. „tła naturalnego”. Rośliny są głównym odbiorcą składników mineralnych z gleby i jednocześnie głównym ich źródłem w żywieniu zwierząt i ludzi. Pierwiastki śladowe są silnie sorbowane przez składniki stałej fazy gleby, bardzo słabo podlegają wymywaniu oraz przemieszczaniu się w profilu glebowym.

Znaczące ich odprowadzenie z gleby wiąże się z pobraniem i wyniesieniem mikroelementów wraz z plonem roślin lub erozją gleby [11].

Materiały i metody

Celem prowadzonych badań była ocena mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych dla pięciu komunalnych oczyszczalni ścieków Polski centralnej, różniących się przepustowością i sposobem stabilizacji osadów ściekowych.

Tabela 1
Osady ściekowe z pięciu oczyszczalni ścieków o zróżnicowanej przepustowości
Table 1
Sewage sludge from five different capacity wastewater treatment plants

Oznaczenie próby	Nazwa miejscowości	Typ oczyszczalni ścieków	Równoważna liczba mieszkańców	Sposób stabilizacji osadów	Sposób wykorzystania osadów
S1	Kostomłoty Laskowa	Mechaniczno-biologiczna SBR	3000	Tlenowa mezofilna stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów
S2	Daleszyce	Mechaniczno-biologiczna SBR	5000	Tlenowa mezofilna stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów bezglebowych
S3	Busko-Siesławice	Mechaniczno-biologiczna	30 500	Tlenowa stabilizacja osadów	Rekultywacja gruntów
S4	Skarżysko-Kamienna	Mechaniczno-biologiczna	50 000	Fermentacja w WKFz	Warstwy izolacyjne na składowisku
S5	Sitkówka-Nowiny	Mechaniczno-biologiczna	275 000	Fermentacja w WKFz	Rekultywacja gruntów

Stosowane techniki analityczne umożliwiają określenie stężenia form mobilnych metali ciężkich. Specjacja metali ciężkich w zależności od rodzaju ekstrahowanej matrycy może być przeprowadzona według różnych procedur. W przypadku badania osadów ściekowych często stosowana jest czterostopniowa procedura zalecana przez *Community Bureau of Reference (EC/BCR)*:

Etap I: ekstrakcja za pomocą CH_3COOH - mająca na celu zidentyfikowanie i pomiar zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami (frakcja I);

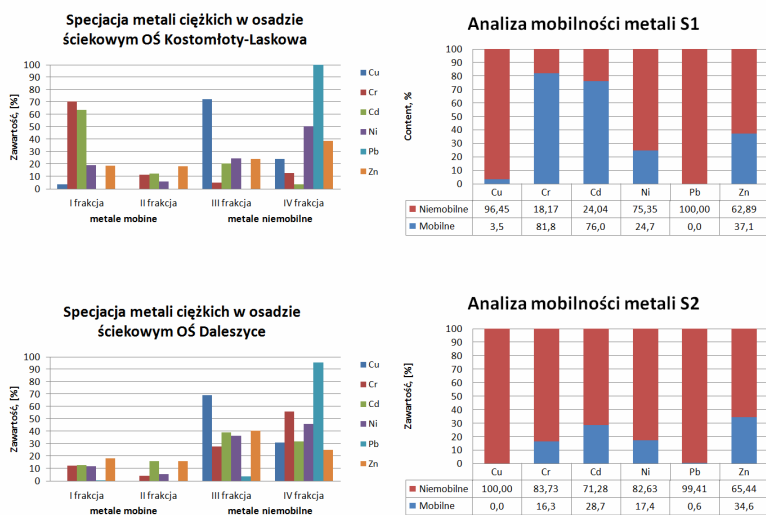
Etap II: ekstrakcja za pomocą $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ - w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja II);

Etap III: ekstrakcja za pomocą $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ - w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (frakcja III).

Etap IV: mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów (HCl , HF , HNO_3) - w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z krzemianami (frakcja IV).

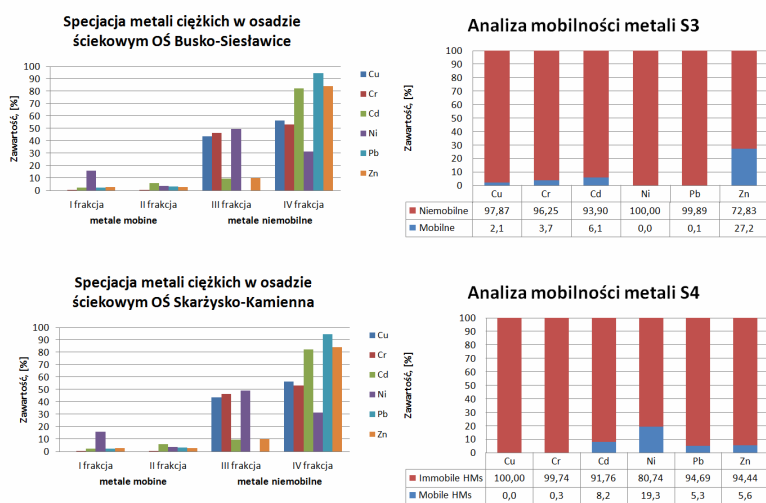
Sumaryczną zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków S1-S5 wyznaczono metodą spektrometrii atomowej FAAS.

Względną zawartość wybranego metalu ciężkiego [% mas.] oznaczanego we frakcji BCR (specjacje) w stosunku do jego sumarycznej zawartości przedstawiono na rysunkach 1-4.



Rys. 2. Analiza metali ciężkich na podstawie wyników specjacji metali w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni S1 i S2

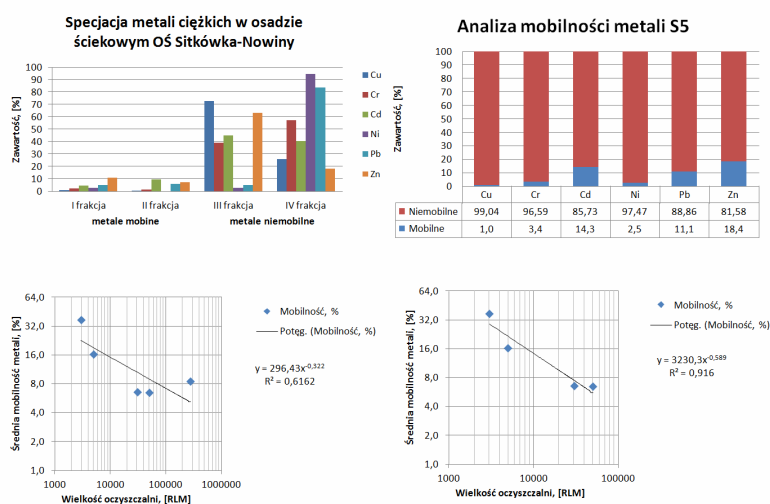
Fig. 2. Analysis of heavy metals on the basis of the speciation of metals in sewage sludge from S1 and S2



Rys. 3. Analiza metali ciężkich na podstawie wyników specjacji metali w osadach ściekowych pochodzących z oczyszczalni S3 i S4

Fig. 3. Analysis of heavy metals on the basis of the speciation of metals in sewage sludge from S3 and S4

Dla badanych metali procentowy udział poszczególnych frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych nie zależał od sposobu stabilizacji osadów. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że udział frakcji mobilnych (I + II) metali ciężkich w osadach ściekowych jest niewielki. Jedynie dla oczyszczalni ścieków S1 zawartość form mobilnych metali jest podwyższona w odniesieniu do form zawartych w osadach ściekowych pochodzących z S2-S5. Zaobserwowano związek pomiędzy wielkością oczyszczalni ścieków (S1-S5) a mobilnością metali ciężkich w osadach ściekowych. Linię trendu przedstawiono na rysunku 4. Wykazano silną korelację pomiędzy wielkością oczyszczalni ścieków a średnią mobilnością metali ciężkich dla oczyszczalni S1-S4. Współczynnik determinacji R^2 wynosi 0,916, co wskazuje na to, że korelacja zmiennych jest wysoce istotna i spełnia kryterium Snedecora (test F) dla $\alpha = 0,05$.



Rys. 4. Analiza mobilności i korelacji pomiędzy średnią mobilnością metali a wielkością oczyszczalni S1, S2, S3, S4 oraz S5

Fig. 4. Analysis of mobility and the correlation between the average mobility of metals and sewage treatment capacity from S1, S2, S3, S4 and S5

Uwzględnienie oczyszczalni S5 w rozważaniach statystycznych znacząco modyfikuje przebieg linii trendu i nie pozostaje bez wpływu na wartość współczynnika determinacji, którego wartość maleje do $R^2 = 0,616$. Oczyszczalnia ścieków w Sitkówce-Nowiny jest obiektem relatywnie dużym i przypuszczalnie ta cecha powoduje tak znaczący wpływ na analizę mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych.

Wnioski

- Potwierdzono, że zastosowanie analizy specjacyjnej metali ciężkich pozwala na procentowe określenie udziału form rozpuszczalnych w wodzie w stosunku do

sumarycznej zawartość metali ciężkich w badanych osadach ściekowych. Informacja ta jest pomocna przy ocenie zdolności migracji metali z osadów ściekowych do środowiska gruntowo-wodnego.

- Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że udział frakcji niemobilnych (frakcje III i IV) metali ciężkich w badanych osadach ściekowych jest dominujący.
- Wykazano istotną korelację pomiędzy wielkością oczyszczalni ścieków a mobilnością metali ciężkich dla obiektów o RLM $\leq 50\ 000$.

Literatura

- [1] Álvarez EA, Mochón MC, Jiménez Sánchez JC, Rodríguez MT. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*. 2002;47:765-775.
- [2] Chen M, Li X, Yang Q, Zeng G, Zhang Y, Liao D, Liu J, HU J, Guo L. Total concentration and speciation of heavy metals in sewage sludge from Changasha, Zhuzhou and Xiangtan in middle - south region of China. *J Hazard Mater*. 2008;160:324-329.
- [3] Dahlin CL, Williamson CA, Collins WK, Dahlin DC. Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils. *Environ Foren*. 2002;3:191-201.
- [4] Fytli D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in UE application of old and new methods - A review. *Renewable and Sustainable Energy Rev*. 2008;12:116-140.
- [5] Ryu HW, Moon HS, Lee EY, Cho KS, Choi H. Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET. *J Environ Quality*. 2003;32:751-759.
- [6] Weiner RF, Matthews RA. *Environmental Engineering*. Burlington: Elsevier Science; 2003.
- [7] Xiang L, Chan LC, Wong JWC. Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by isolated indigenous iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere*. 2000;41:283-287.
- [8] Strawn DG, Sparks DL. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb (II) sorption and desorption in soil. *Soil Sci Am J*. 2000;64:144-156.
- [9] De la Guardia M, Morales-Rubio A. Modern strategies for the rapid determination of metals in sewage sludge. *Trends in Anal Chem*. 1996;15(8):311-318.
- [10] Krogmann U, Boyles LS, Bamka WJ, Chairapat S, Martel CJ. Biosolids and sludge management, *Water Environ Res*. 1999;71(5):692-714.
- [11] Gruca-Królikowska S, Waclawek W. Metals in the environment part II. Effect of heavy metals on plants. *Chem Dydakt Ekol Metrol*. 2006;11(1-2):41-56.

ANALYSIS OF HEAVY METALS MOBILITY IN MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE FROM DIFFERENT CAPACITY SEWAGE TREATMENT PLANTS

Civil Engineering and Environmental Protection Department, Kielce University of Technology

Abstract: The article presents the results of heavy metal mobility research. The methodology used in the research was suggested by the Community Bureau of Reference (BCR). The examined sludge was supplied by five municipal sewage treatment plants (from central Poland) of different capacity and methods of sewage sludge stabilization. It was proved that heavy metals were present mainly in immobile sludge fractions without any significance for a toxicological aspect. The capacity of sewage treatment plants demonstrate an explicit influence on the forms of heavy metals present in BCR fractions. A hypothesis was formulated that copper forms in sewage sludge are the characteristic feature of this chemical element. The percentage contribution of zinc, lead, cadmium, nickel and chromium in BCR fractions obtained using the method of sewage sludge extraction did not depend significantly on the method of sludge stabilization.

Keywords: sewage sludge, heavy metal, sequential extraction, HMs mobility