



Analiza mobilności metali ciężkich z komunalnych osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sobkowie

*Jolanta LATOSIŃSKA, Jarosław GAWDZIK
Politechnika Świętokrzyska w Kielcach, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Al.
Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, Kielce 25-314
Tel 41 -34-24-571, fax 41 – 34-24-535
e-mail: jlatosin@tu.kielce.pl, jgawdzik@tu.kielce.pl*

Streszczenie

Przedstawiono wyniki pracy obejmującej specjację metali ciężkich (wg procedury EC/BCR) z osadów ściekowych pochodzących z oczyszczalni ścieków w Sobkowie k/Kielc. Analizę metali ciężkich wykonano przy użyciu analizatora absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 FAAS. Przeprowadzone badania pozwalają na stwierdzenie, że osady ściekowe z oczyszczalni w Sobkowie cechowało niskie stężenie metali ciężkich. Analiza sekwencyjna wykazała obecność metali ciężkich we wszystkich frakcjach (I-IV). Należy podkreślić, że metale związane z glinokrzemianami (frakcja IV wg EC/BCR) były dominującą frakcją analizowanych metali ciężkich.

Abstract

Analysis of heavy metals mobility from municipal sewage sludge from sewage treatment plant in Sobków

The EC/BCR speciation of heavy metals in sewage sludge from municipal sewage treatment plants in Sobków n/Kielce has been done. The method of atomic absorption was used for analysis of heavy metals on Perkin-Elmer 3100 FAAS. Basing on the test results, can be conclude that the analyzed sewage sludge from Sobków n/Kielce wastewater treatment plant has a low content of heavy metals. The conducted sequential analysis proved the presence of heavy metals in all analyzed fractions, however, it should be firmly emphasised that aluminosilicate are the predominant forms of occurrence of analyzed metals, which is the fraction IV according to EC/BCR.

1. Wstęp

Komunalne osady ściekowe zawierają metale ciężkie, związki organiczne, makro- i mikroelementy, mikroorganizmy oraz jaja pasożytów jelitowych. Stosowanie komunalnych osadów ściekowych w rolnictwie jest atrakcyjnym sposobem ich usuwania ze względu na możliwość recyklingu: materii organicznej, N, P i mikroskładników. Jednak wprowadzanie osadów ściekowych do gleby stanowi potencjalne zagrożenie związane z

ekspozycją toksycznych metali. Stało się to jedną z przeszkód dla powszechnego zastosowania komunalnych osadów w rolnictwie. Biodostępność i związana z tym tzw. przyswajalność metali ciężkich przez rośliny, zależy zdecydowanie od ich specyficznej formy chemicznej oraz sposobu związania [1]. Wyniki zaczerpnięte z pracy [2] wskazują, że mobilność metali ciężkich dostarczonych do gleby wraz z dawką osadów jest mocno ograniczona. Największa jest w glebach piaszczystych o niskim pH. Najbardziej skłonnym do przemieszczania się metalem jest cynk – on dominował w odciekach wg [2].

Naturalnym źródłem metali ciężkich dla ludzi i zwierząt są spożywane rośliny. Metale ciężkie stanowią zagrożenie dla jakości zdrowotnej produktów rolnych. O pobieraniu przez rośliny metali ciężkich decyduje nie tylko ich ogólna zawartość, ale również właściwości gleby. Do najważniejszych należy zaliczyć zawartości próchnicy, minerałów ilastych oraz tlenków żelaza i glinu. Przy tym samym stopniu zanieczyszczenia metalami, w glebach lekkich więcej metali pozostaje w formie mobilnej – łatwo pobieranej przez rośliny. Gleby ciężkie silniej wiążą metale w pojemnym kompleksie sorpcyjnym, co działa immobilizująco. Bardzo ważnym czynnikiem jest również pH gleby. Rośliny łatwiej pobierają pierwiastki z gleb kwaśnych. Przy pH powyżej 6,5 zdecydowanie zmniejsza się ilość łatwo rozpuszczalnych form metali ciężkich w glebie [3, 4].

Jednym ze sposobów ilościowego określenia form biodostępnych jest analiza specjacyjna. 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 [5, 6]:

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

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

Etap III: ekstrakcja $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – 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).

2. Materiał i metody

Badano osady ściekowe z oczyszczalni ścieków typu SBR zlokalizowanej w miejscowości Sobków k/Jędrzejowa. Przepustowość oczyszczalni ścieków bytowo-gospodarczych wynosi 3725 RLM. Osady ściekowe odwodnione w workownicy (typu DRAIMAD) do badań pobrano zgodnie [7].

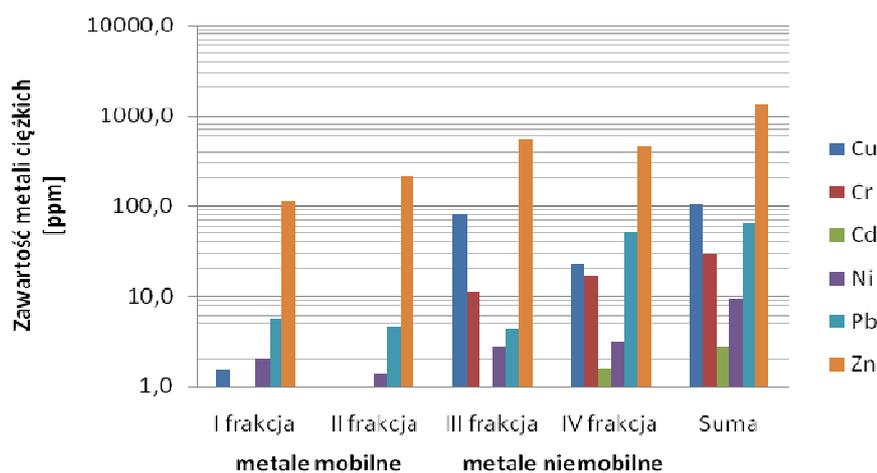
Do ustalenia udziału frakcji metali ciężkich w badanych osadach wykorzystano czterostopniową ekstrakcję sekwencyjną metodą EC/BCR [8]. Osady ściekowe (8 gram) suszono 48 godzin w 20°C . Następnie odważono 2g osadów o uwodnieniu 80% i przeniesiono do próbówki wirnikowej. Następnie dodano 40 cm^3 0,11-molowego roztworu

kwasy octowe. Próbę wytrząsano 16 godzin w temperaturze pokojowej. Oddzielono ekstrakt od osadów poprzez wirowanie (4000 obr./min.). W cieczy oznaczono zawartość metali ciężkich rozpuszczalnych w wodzie. Osady przemyto 20 cm³ wody destylowanej poprzez wytrząsanie i wirowanie. Następnie do osadów dodano 40 cm³ 0,1-molowego roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy o pH = 2. Do korekty pH wykorzystano kwas azotowy. Postępowano jak w poprzednim etapie (wytrząsano i wirowano). W cieczy oznaczono metale frakcji II, a osady przepłukano. Następnie osady przeniesiono ilościowo do parownic kwarcowych i dodano 10 cm³ 30% nadtlenu wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano jedną godzinę w łaźni wodnej w 85°C. Czynność powtórzono dodając do osadów 10 cm³ 8,8-molowego roztworu nadtlenu wodoru. Po wystudzeniu osady przeniesiono do probówek wirnikowych, po czym dodano 50 cm³ roztworu octanu amonu (1 mol/dm³, pH=2 po korekcie HNO₃). Wytrząsano próbę 16 godzin, a następnie oddzielono osady od ekstraktu. W roztworze oznaczono formy metali III. Osady przemyto i wysuszone do stałej masy. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono z udziałem wody królewskiej. Do kolby zawierającej 0,5 g osadów dodano 30 cm³ stęż. HCl i 10 cm³ stęż. HNO₃. Zawartość kolby ogrzewano przez 30 min., następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm³ HCl (1+5), rozpuszczono osady i przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm³, następnie wymieszano i przesączono zawartość kolby. W przesączu oznaczono formy metali IV.

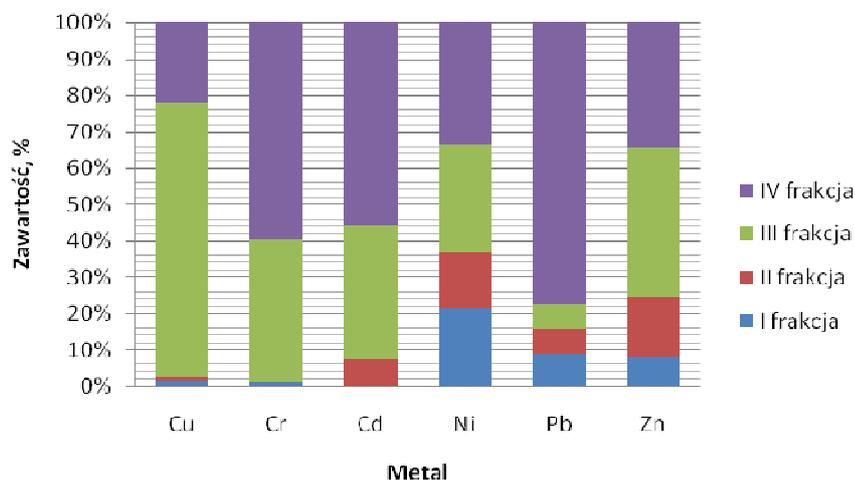
Zawartość metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach oznaczono wg ISO 9001:2000 na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 FAAS-BG [9].

3. Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzone analizy wykazały duże zróżnicowanie zarówno w sumarycznej zawartości pierwiastków w badanym osadzie, jak i w ich przynależności do poszczególnych frakcji (rys.1). Najmniej mobilny okazał się chrom (rys. 2/4).

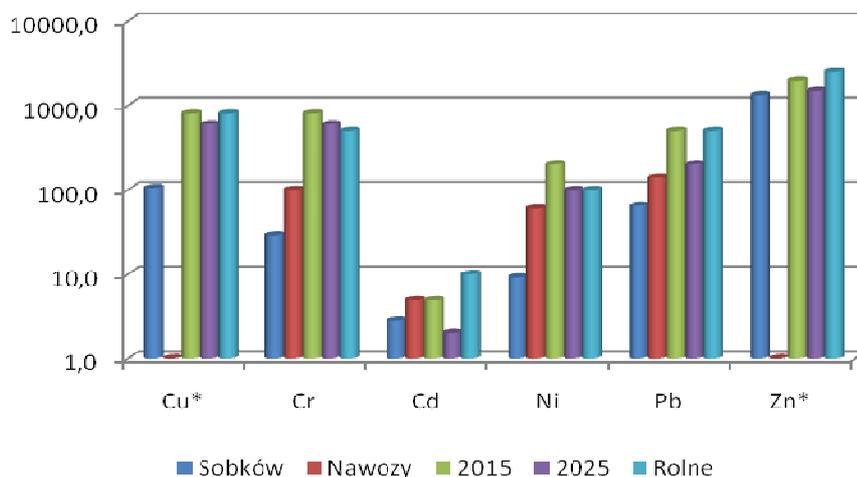


Rysunek 1. Zawartość metali ciężkich w poszczególnych formach mobilności.



Rysunek 2. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni w Sobkowie.

60% zawartość sumarycznej chromu (17 mg/kg s.m.) była związana z frakcją IV. We frakcji I najwięcej było cynku 112 mg/kg s.m., jednak największy udział % w tej frakcji, w ogólnej zawartości metalu, przypadł dla niklu. W tej najbardziej mobilnej frakcji było niespełna 22% ogólnej jego zawartości.



Rysunek 3. Dopuszczalne udziały metali ciężkich (w ppm) w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do wykorzystania według obowiązujących normatywów i planowanych zmian [10, 11, 12].

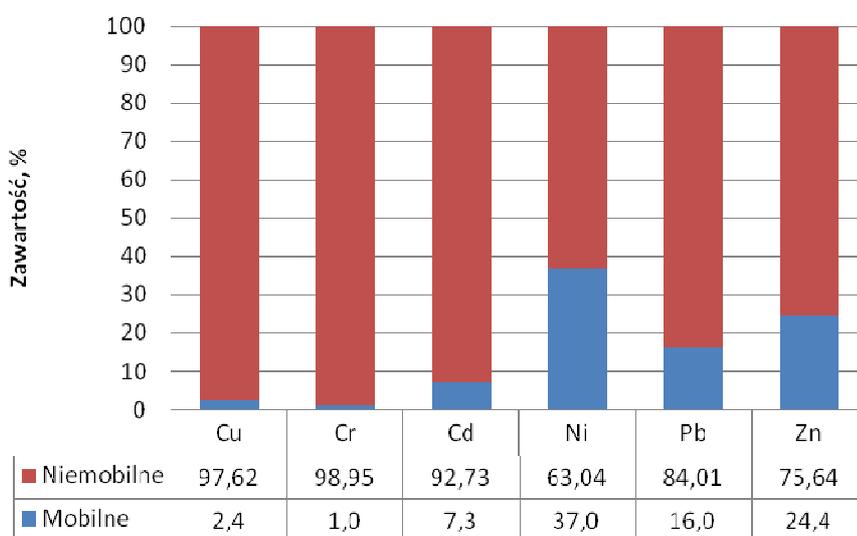
Sumaryczna zawartość metali ciężkich wskazuje, że badany osad ściekowy może być potencjalnie wykorzystany do celów rolniczych. Jednak po warunkiem, że spełnia pozostałe parametry określone w rozporządzeniu [10], m.in. brak żywych jaj pasożytów jelitowych.

Wprowadzenie proponowanych zmian limitów metali ciężkich (rys.3) znacznie ograniczy przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych w Polsce po roku 2015 [11].

Należy podkreślić, że osady ściekowe z oczyszczalni Sobków charakteryzuje wyjątkowo niska mobilność zawartych w nich metali ciężkich (rys.2).

Na rys.2 pokazano, że miedź wykazuje niską mobilność. Łączny udział miedzi we frakcji I i II wynosi jedynie 2,4 % (rys. 4). Jednak udział Cu we frakcji warunkowo niemobilnej III wynosi aż 76% zawartości całkowitej. To typowa dla miedzi dominacja we frakcji III [1].

Najwięcej chromu wykryto we frakcji III oraz IV – jest to zatem metal wysoce niemobilny. Podobnie kadm jest metalem niemobilnym – 37% Cd znajduje się we frakcji III i aż 56% Cd - we frakcji IV. Nikiel cechuje stosunkowo wysoka mobilność. Względna zawartość niklu we frakcji I i II wynosi 37% i jest najwyższa wśród badanych metali w osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków w Sobkowie. Stosunkowo mobilny okazał się również Pb – 16% oraz cynk -24% (rys.4).



Rysunek 4. Średni udział procentowy metali mobilnych/niemobilnych w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Sobkowie.

4. Podsumowanie

Analiza sekwencyjna wykazała stosunkowo wysoką mobilność niklu w badanych osadach ściekowych.

Stwierdzono największy procentowy udział w zawartości ogólnej miedzi we frakcji organicznej FIII.

Badane osady ściekowe z komunalnej oczyszczalni ścieków w Sobkowie charakteryzują się niską mobilnością chromu, miedzi, kadmu oraz ołowiu co stanowi istotną konkluzję w aspekcie ich wykorzystania.

Zawartość metali ciężkich w analizowanych osadach ściekowych nie przekroczyła obowiązujących dopuszczalnych wartości granicznych dla osadów ściekowych przeznaczonych do rolniczego wykorzystania.

Ustawa o odpadach [13] narzuca zagospodarowania odpadów na terenie województwa na terenie którego powstają. W przypadku badanych osadów ścieków jest możliwe do realizacji. Na przyrodnicze i nawozowe wykorzystanie osadów ściekowych pozwalają niskie stężenia metali ciężkich w badanym osadzie oraz rolniczy charakter gminy Sobków.

Literatura

- [1] Chen M. and all. 2008. 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, s. 324-329 Pozycja literaturowa 1
- [2] Jacob D.L., Otte M.L. 2003. *Water, air and Soil Pollution*, 3:91-104.
- [3] Bielicka A., Ryłko E., Bojanowska I. 2009. Zawartość pierwiastków metalicznych w glebach i warzywach z ogrodów działkowych gdańska i okolic. *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* nr 40.
- [4] Gruca-Królikowska S., Waclawek W. 2006. Metale w środowisku cz. II. Wpływ metali ciężkich na rośliny. *Chemia-Dydaktyka-Ekologia- Metrologia* 11, nr 1-2.
- [5] Alvarez E. A., Mochón M.C., Jiménze Sánchez J.C., Rodríguez M.T. 2002. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere*. Vol. 47, 765 –775.
- [6] Ming C., Xiao-Ming L., Qi Y., Guang-Ming Z., Ying Z., De-Xiang L., Jing-Jin L., Jing -Mei H., Liang G. 2008. 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*. Vol. 160, 324-329.
- [7] PN-EN ISO 5667-13:2004. Jakość wody-Pobieranie próbek-Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody.
- [8] Bezak – Mazur E. 2004. Specjacja w ochronie i inżynierii środowiska, PAN, Kielce.
- [9] PN-EN ISO 15587-1:2005. Charakterystyka osadów ściekowych. Oznaczanie pierwiastków śladowych i fosforu. Metody ekstrakcji wodą królewską.
- [10] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 sierpnia 2002 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych; (Dz. U. Nr 134, poz. 1140)
- [11] Working Document On Sludge 3rd Draft – EC DG XI, ENV/E.3/LM, 2000

-
- [12] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa I Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu; (Dz. U. Nr 119, poz. 765)
- [13] Ustawa o odpadach, z dnia 27 kwietnia 2001 r.; (Dz. U. Nr 62, poz. 628, z późn. zm.)

