

**Jolanta LATOSIŃSKA, Jarosław Ireneusz GAWDZIK**

Politechnika Świętokrzyska, Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska  
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce  
tel. 41 34 24 571, e-mail: jlatosin@tu.kielce.pl  
tel. 41 34 24 668, e-mail: jgawdzik@tu.kielce.pl

## **Specjacja metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Daleszycach**

Przedstawiono wyniki badań specjacji metali ciężkich w osadach ściekowych. Zastosowano metodykę proponowaną przez Community Bureau of Reference (BCR). Badano osady ściekowe z oczyszczalni ścieków w Daleszycach. Przepustowość oczyszczalni ścieków wynosiła 5000 RLM. Wykazano obecność metali ciężkich we wszystkich frakcjach (F-I, F-II, F-III, F-IV). Należy stanowczo podkreślić, że dominującymi formami występowania analizowanych metali są połączenia metaloorganiczne oraz glinokrzemiany. Stanowi to odpowiednio frakcję III i frakcję IV wg BCR. Metalem o maksymalnej zawartości w mobilnej frakcji I był cynk (18,4%). Zawartość cynku w mobilnej frakcji II również była największa (16,1%). Cynk był więc najbardziej mobilnym metalem. Wyniki badań dla ustabilizowanych tlenowo osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych, tu w połączeniach z glinokrzemianami (chrom - 55,9%; ołów - 95,6%). Wynika z tego, że dominujące formy występowania badanych metali ciężkich są niemobilne. Wykazano, że sumaryczna zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych nie jest obiektywnym kryterium oceny zagrożenia środowiska. Mając to na uwadze, należy jednak nadmienić, iż immobilizowane we frakcji F-III metale ciężkie mogą stanowić potencjalne niebezpieczeństwo dla gruntu w strefie aeracji.

Słowa kluczowe: osady ściekowe, metale ciężkie, ekstrakcja sekwencyjna, specjacja metali

### **Wstęp**

W 2007 roku w Polsce wytworzono 533,37 tys. Mg suchej masy osadów [1]. Prognozy szacują, że w 2018 roku wytworzonych zostanie 706,60 tys. Mg suchej masy osadów ściekowych [2]. Do wzrostu ilości wytwarzanych komunalnych osadów ściekowych przyczyniają się m.in.: zaostrzenie wymogów jakości ścieków odprowadzanych do odbiorników, wzrost liczby ludności korzystającej z oczyszczalni ścieków [1, 3, 4].

W myśl wymogów Dyrektywy 1999/31/EU dominujące w Polsce unieszkodliwianie osadów ściekowych przez składowanie (29,3% ilości osadów ściekowych w 2007 roku) jest rozwiązaniem tymczasowym [1, 5].

Zgodnie z unijnym i krajowym ustawodawstwem Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2010 w perspektywie do 2018 roku w zakresie komunalnych osadów ściekowych wytycza następujące cele [2]:

- ograniczenie składowania osadów ściekowych,
- zwiększenie ilości komunalnych osadów ściekowych przetwarzanych przed wprowadzaniem do środowiska oraz przekształcanych metodami termicznymi,

- maksymalizację stopnia wykorzystania substancji biogenych zawartych w osadach przy jednoczesnym spełnieniu wszystkich wymogów dotyczących bezpieczeństwa sanitarnego i chemicznego.

Realizacja założonych celów może być osiągnięta np. przez przyrodnicze, w tym rolnicze, wykorzystanie osadów ściekowych.

Zawartość substancji organicznych, mikroelementów i związków biogenych decyduje o wysokich walorach glebotwórczych i nawozowych osadów ściekowych [6, 7]. Materia organiczna zawarta w osadach ściekowych poprawia właściwości fizyczne gleby, zwiększając jej pojemność sorpcyjną. Takie pierwiastki, jak N, P, K są niezbędne do prawidłowego rozwoju roślin i mikroorganizmów glebowych [8-10].

Wykorzystanie przyrodnicze osadów ściekowych często jest ograniczone bądź uniemożliwione przez dużą zawartość mikroorganizmów chorobotwórczych, zanieczyszczeń organicznych (WWA, PCB) oraz metali ciężkich [11].

Metale ciężkie w osadach ściekowych, a zwłaszcza ich duże koncentracje, są wynikiem udziału ścieków przemysłowych w ogólnej masie ścieków miejskich [12]. Ponadto metale ciężkie pochodzą ze ścieków bytowych, spływów powierzchniowych oraz występują w ściekach w następstwie korozji przewodów kanalizacyjnych [13]. Zawartość metali ciężkich w osadach stanowi na ogół 0,5÷2,0% suchej masy, może jednak osiągać wartość do 4% suchej masy [11, 14]. Metale ciężkie w ilościach śladowych są niezbędne do życia roślin i zwierząt, ale w wyższych stężeniach są toksyczne, rakotwórcze oraz biokumulują się w organizmach żywych [15]. Limity metali ciężkich w aspekcie zastosowania przyrodniczego osadów ściekowych reguluje w Polsce rozporządzenie [16] (tab. 1), zgodne z Council Directive 86/278/EEC [17].

Obowiązujące przepisy prawa [16], podobnie jak projektowane zmiany dla lat 2015 i 2025 [18] (tab. 1), dotyczą sumarycznej zawartości ołowiu, kadmu, rtęci, niklu, cynku, miedzi, chromu. Uogólnienie to nie służy pozyskaniu informacji o potencjalnym zagrożeniu zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego metalami ciężkimi, gdyż biodostępność i toksyczność metali ciężkich zależy od ich formy występowania. Metale ciężkie występujące w osadach ściekowych w formach luźno związanych, tj. rozpuszczalnych, wymiennych i zaadsorbowanych, mogą łatwo rozprzestrzeniać się w środowisku wodno-gruntowym. Metale ciężkie występujące w połączeniach z organicznymi ligandami lub w krystalicznych sieciach są immobilizowane [11].

Stosowane techniki analityczne umożliwiają określenie stężenia form mobilnych metali ciężkich. Najpopularniejszą metodą uzyskiwania próbek do badań specjacji metali jest ekstrakcja sekwencyjna, która polega na ługowaniu z próbki różnych form metali za pomocą odpowiednich ekstrahentów.

W przypadku badania osadów ściekowych powszechnie stosowana jest procedura Community Bureau of Reference (BCR) [20-22]:

- Etap I: ekstrakcja  $\text{CH}_3\text{COOH}$  - mająca na celu zidentyfikowanie i pomiar zawartości metali przyswajalnych i związanych z węglanami (frakcja F-I);

- Etap II: ekstrakcja  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  - prowadzona w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z amorficznymi tlenkami żelaza i manganu (frakcja F-II);
- Etap III: ekstrakcja  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COONH}_4$  - wykonywana w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości frakcji metaloorganicznej i siarczkowej (frakcja F-III);
- Etap IV: mineralizacja frakcji rezydualnej mieszaniną stężonych kwasów ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) - stosowana w celu zidentyfikowania i pomiaru zawartości metali związanych z krzemianami (frakcja F-IV).

Tabela 1

**Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania przyrodniczego w UE, Polsce, USA oraz planowane zmiany [16-19]**

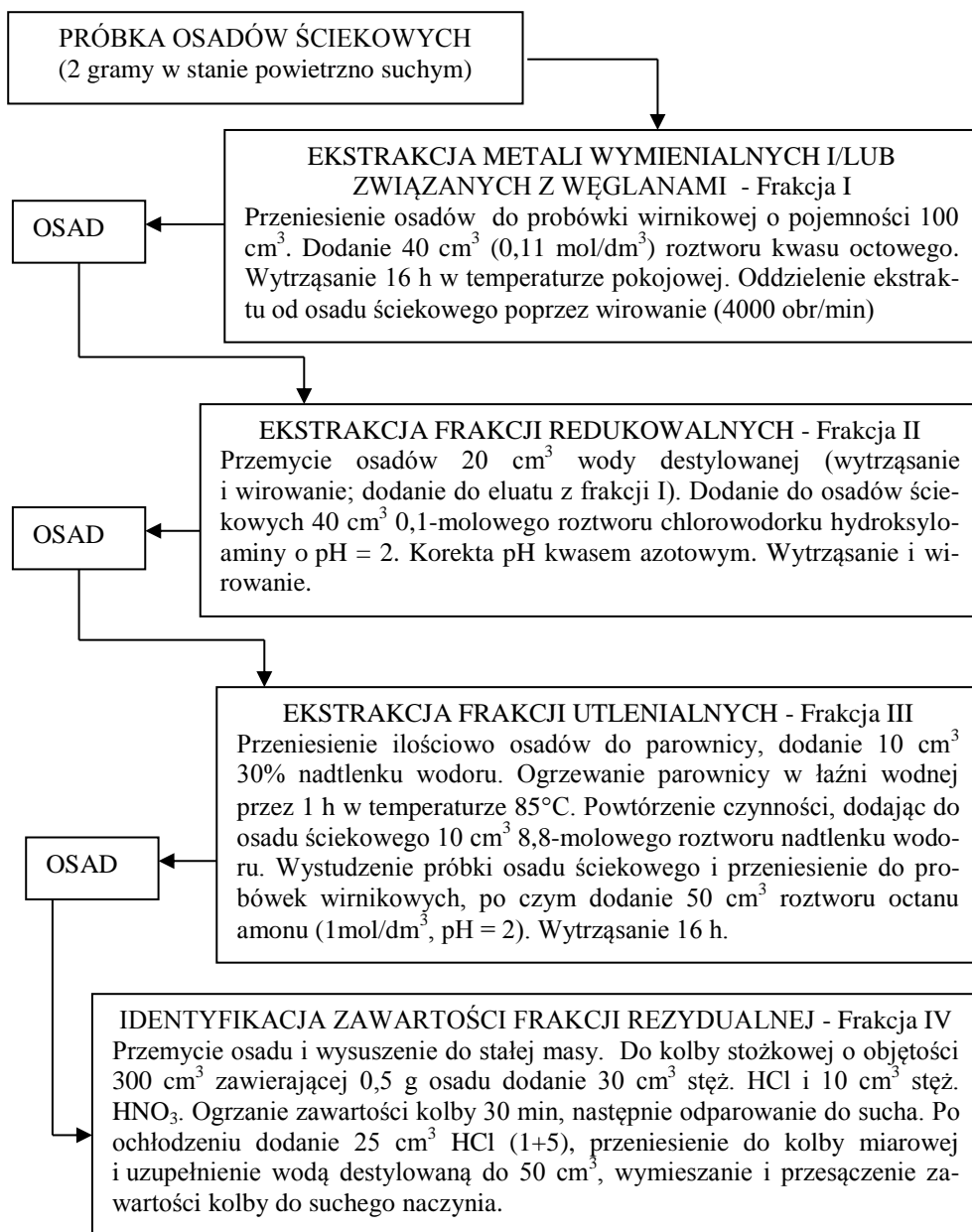
Metal	Dopuszczalne zawartości metali ciężkich w osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania, mg/kg s.m.						
	w rolnictwie				Rozp. Min. Środ., DzU Nr 137, poz. 924, 2010		
	US EPA	1986/278/EU- obowiązujące	ENV/E.3/LM - proponowane zmiany		w rolnictwie oraz do rekultywacji grun- tów na cele rolne	do rekultywa- cji terenów na cele nierolne	przy dostoso- waniu gruntów do określonych potrzeb*
			2015 r.	2025 r.			
Ołów	300	750÷1200	500	200	750	1000	1500
Kadm	39	20÷40	5	2	20	25	50
Rtęć	-	16÷25	5	2	16	20	25
Nikiel	420	300÷400	200	100	300	400	500
Cynk	2800	2500÷4000	2000	1500	2500	3500	5000
Miedź	1500	1000÷1750	800	600	1000	1200	2000
Chrom	-	-	800	600	500	1000	2500

\* potrzeb wynikających z planów gospodarki odpadami, planów zagospodarowania przestrzennego lub decyzji o warunkach i zagospodarowaniu terenu, do uprawy roślin przeznaczonych do produkcji kompostu, do uprawy roślin nieprzeznaczonych do spożycia i produkcji pasz.

Celem przeprowadzonych badań była ocena mobilności metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Daleszycach (woj. świętokrzyskie). Oczyszczalnia położona jest w obszarze zalewowym rzeki Belnianki, który wchodzi w skład otuliny Cisowsko-Orłowińskiego Parku Krajobrazowego.

## 1. Materiały i metody

Oczyszczalnia w Daleszycach o 5000 RLM pracuje metodą osadu czynnego w układzie z reaktorami porcjowymi SBR. Osady ściekowe stabilizowane są w komorach stabilizacji tlenowej.



Rys. 1. Schemat zastosowanej ekstrakcji sekwencyjnej osadów ściekowych

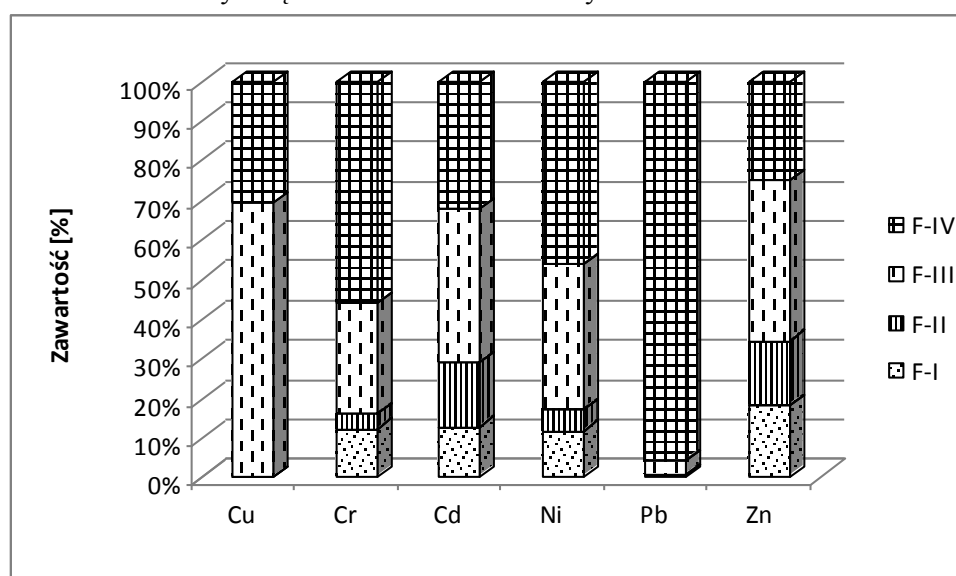
Do badań wykorzystano osady ściekowe pobrane zgodnie z PN-EN ISO 556-13 [23] z prasy odwadniającej. Pobraną próbkę osadów ściekowych zredukowano do masy 8 g, suszono do stanu powietrzno suchego w temperaturze 20°C przez 48 h.

Badania przeprowadzono według czterostopniowej ekstrakcji sekwencyjnej BCR [20-22], wprowadzając zmianę w sposobie mineralizacji frakcji rezydualnej, tj. zastosowano mineralizację z udziałem wody królewskiej [24]. Kolejność wykonywania ekstrakcji sekwencyjnej przedstawiono na rysunku 1.

Zawartość metali ciężkich w uzyskanych ekstraktach z próbek osadów ściekowych oznaczono zgodnie z ISO 9001:2000 na spektrofotometrze absorpcji atomowej Perkin-Elmer 3100 AAS-BG. Ekstrakcję sekwencyjną przeprowadzono w czterech niezależnych powtórzeniach.

## 2. Wyniki badań i ich interpretacja

Rysunek 2 przedstawia względną zawartość wybranego metalu ciężkiego (% mas.) oznaczanego w ekstraktach w stosunku do jego sumarycznej zawartości we frakcjach od F-I do F-IV. Przeprowadzona analiza sekwencyjna wykazała, że w osadzie ściekowym są obecne różnorodne formy metali.



Rys. 2. Średni udział procentowy metali ciężkich w poszczególnych frakcjach próbki osadów ściekowych z oczyszczalni w Daleszycach

W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków komunalnych w Daleszycach dla ołowiu zawartość frakcji mobilnych (frakcje I-II) i frakcji warunkowo niemobilnej (F-III) w zestawieniu z frakcją rezydualną (F-IV) była bardzo mała (rys. 2). W przypadku metali ciężkich oznaczonych we frakcji F-I, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, istotny - jak się wydaje - bo ponad 18% udział odnotowano dla cynku (rys. 2). Nie wykryto w tej frakcji miedzi, a zawartość ołowiu była śladowa (0,6%). We frakcji związanej z amorficznymi tlenkami żelaza (F-II) dominują cynk oraz kadm. Udział obydwu tych meta-

li ciężkich przekracza 16%. Znaczny udział metali ciężkich oznaczono we frakcji F-III. Największy udział pod postacią siarczków i w połączeniach metalo-organicznych F-III odnotowano dla miedzi (69%). Pozostałe metale również wykazały znaczną zawartość frakcji związanej z materią organiczną (F-III). Wyjątek stanowił ołów, którego zawartość we frakcji III wynosiła zaledwie 3,8%.

Niemal cała masa ołowiu koncentrowała się we frakcji IV i stanowiła ok. 95,6% (rys. 2). W mniejszym udziale procentowym wystąpiły odpowiednio chrom - 55,9%, nikiel - 46,1% oraz kadm - 31,9%. Odnotowano 30,8% miedzi we frakcji rezydualnej (ZFR), w przypadku cynku wartość ta spadła do 25,0%. Podobny udział poszczególnych frakcji miedzi w osadach ściekowych uzyskali Chen M. i inni [21].

Sumaryczną zawartość metali ciężkich w badanej próbce osadów ściekowych z oczyszczalni ścieków w Daleszycach przedstawia tabela 2. Oznaczenie rtęci wykonano metodą CVAAS.

Tabela 2

**Zawartość metali ciężkich (F-I + F-II + F-III + F-IV) w badanej próbce osadów ściekowych**

Lp.	Skład chemiczny próbki	Ilość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadu
1	Ołów Pb	427,1
2	Kadm Cd	9,4
3	Rtęć Hg	0
4	Nikiel Ni	16,7
5	Cynk Zn	2769,8
6	Miedź Cu	21,1
7	Chrom Cr	105,7

Średnią zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków miejskich w Daleszycach przedstawia tabela 3.

Tabela 3

**Średnia zawartość metali ciężkich w suchej masie osadów ściekowych w czterech frakcjach uzyskanych metodą analizy specjacyjnej BCR**

Fracja	Zawartość metali, mg/kg s.m.					
	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb	Zn
F-I	0,0±0,1	13,0±0,9	1,2±0,1	2,0±0,2	2,5±0,3	509,9±9,0
F-II	0,0±0,1	4,2±0,2	1,5±0,1	0,9±0,1	0,0±0,1	447,3±9,5
F-III	14,6±0,9	29,4±1,6	3,7±0,1	6,1±0,5	16,2±0,3	1119,4±14,5
F-IV	6,5±0,4	59,1±2,3	3,0±0,1	7,7±0,6	408,4±9,1	693,2±8,4

Poziomy zawartości metali ciężkich w badanym osadzie ściekowym nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania przyrodniczego (tabele 1 i 2). W rolnictwie nie można stosować osadów ściekowych z powodu nieznacznie przekroczonych dopuszczalnych ilości cynku. Należy w tym miejscu podkreślić, że aż 25% tego pier-

wiastka występuje w formach niemobilnych (F-IV), które nie mają istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym. Osady ściekowe ze względu na zawartość pozostałych metali ciężkich mogą być wykorzystane do rekultywacji terenów na cele nierolne.

Niski udział form mobilnych metali ciężkich w osadach ściekowych zmniejsza ryzyko zanieczyszczenia środowiska wodno-gruntowego. Jednak, jak dowodzi praca [25], na mobilność metali ciężkich wpływa obecność lub brak tlenu. Cd, Zn, Pb wykazują większą mobilność w obecności tlenu, Mn i Fe podczas jego braku. Udział tlenu nie wpływa istotnie na mobilność Co, Ni, Cu, Cr. W przypadku rolniczego wykorzystania osadów ściekowych obecność tlenu w glebie w strefie aeracji może być potencjalnym czynnikiem wpływającym na zmianę mobilności metali ciężkich.

Wprowadzenie proponowanych zmian limitów metali ciężkich (tab. 1) wykluczy wykorzystanie badanych osadów ściekowych. Osady ściekowe w tym przypadku zawierają ponadnormatywną ilość kadmu, ołowiu oraz cynku.

## Wnioski

1. Potwierdzono, że sumaryczna zawartość pierwiastka w osadach nie jest różnicująca z ilością mogącą się uwolnić do środowiska gruntowo-wodnego. Wykazano istotną różnicę mobilności dla metali ciężkich w badanych osadach ściekowych.
2. Otrzymane wyniki pozwalają stwierdzić, że udział frakcji mobilnych (frakcje I i II) miedzi, chromu, niklu i ołowiu w badanych osadach ściekowych nie przekroczył 20%.
3. Zawartość cynku w badanym osadzie ściekowym przekroczyła dopuszczalny poziom o 11%, co dyskwalifikuje osad do wykorzystania rolniczego. Należy podkreślić, że 25% zawartości cynku stanowi frakcja rezydualna, która nie ma istotnego znaczenia w aspekcie toksykologicznym.
4. Wprowadzenie do obowiązujących normatywów regulujących przyrodnicze wykorzystanie osadów ściekowych limitów na podstawie zawartości frakcji mobilnych metali ciężkich pozwoliłoby na rolnicze wykorzystanie badanych osadów ściekowych z oczyszczalni Daleszyce. Wykorzystane zostałyby zatem właściwości nawozowe osadów ściekowych oraz zrealizowane cele z zakresu osadów ściekowych określone w Krajowym Planie Gospodarki Odpadami 2010.

## Literatura

- [1] GUS, Bank danych regionalnych, 2009, <http://www.stat.gov.pl>
- [2] Krajowy Plan Gospodarki Odpadami 2010, Uchwała Rady Ministrów, z dnia 29.12.2006 roku, w sprawie „Krajowego Planu Gospodarki Odpadami 2010”, Monitor Polski 2006, nr 90, poz. 946.
- [3] Council Directive of 21 March 1991 concerning urban wastewater treatment, 91/271/EEC.

- [4] Krajowy Plan Oczyszczania Ścieków Komunalnych, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2003.
- [5] Council Directive of 26 April 1999, on the landfill of waste, 99/31/EC.
- [6] Rogers H.R., Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludge, *The Science of the Total Environment* 1996, 185, 3-26.
- [7] Wang M.J., Land application of sewage sludge in China, *The Science of the Total Environment* 1997, 197, 149-160.
- [8] Zufiaurre R. et al, Speciation of metals in sewage sludge for agricultural uses, *Analyst* 1998, 123, 255-259.
- [9] Logan T.J., Harrisom B.J., Physical characteristic of alkaline stabilized sewage sludge (N-Viro soil) and the effects of soil physical properties, *Journal of Environment Quality* 1995, 24, 153-164.
- [10] Rathod Pares H., Patel Jyotindra C., Shah M.R., Jhala Amit J., Recycling gamma irradiated sewage sludge as fertilizer: A case study using onion (*Allium cepa*), *Applied Soil Ecology* 2009, 41, 223-233.
- [11] Özge H., Halil H., Nilüfer N.K., Sibel A., Evaluation for agricultural usage with spetiation of heavy metals in a municipal sewage sludge, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 2008, 81, 42-46.
- [12] Weiner R.F., Matthews R.A., *Environmental Engineering*, Elsevier Science, Burlington 2003.
- [13] Werther J., Ogada T., Sewage sludge combustion, *Progress in Energy and Combustion Science* 1999, 25, 55-116.
- [14] Ryu H.W. i inni, Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET, *Journal of Environmental Quality* 2003, 32, 751-759.
- [15] Krogmann U. i inni, Biosolids and sludge management, *Water Environ. Res.* 1999, 71, 692-714.
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, DzU Nr 137, poz. 924.
- [17] Council Directive of 12 June 1986, on the protection of the environment, and in particular of the soil, when sewage sludge is used in agriculture, 86/278/EEC.
- [18] Working document on sludge. 3<sup>rd</sup> Draft - EC DG XI, ENV/E.3/LM, 2000.
- [19] Standard for the Use and Disposal of Sewage Sludge, 40 of the Code of Federal Regulations Part 503, U.S. Environmental Protection Agency 1999, 64, 246.
- [20] Alvarez E.A., Mochón M.C., Jiménez Sánchez J.C., Rodríguez M.T., Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants, *Chemosphere* 2002, 47, 765-775.
- [21] Chen M. i inni, 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* 2008, 160, 324-329.
- [22] Dahlin C.L., Williamson C.A., Collins W.K., Dahlin D.C., Sequential extraction versus comprehensive characterization of heavy metal species in brownfield soils, *Environmental Forensics* 2002, 3, 191-201.
- [23] PN-EN ISO 5667-13:2004. Jakość wody - Pobieranie próbek - Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody.
- [24] EN ISO 15587:2002. Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1: Aqua regia digestion.
- [25] Einax J.W., Nischwitz V., Inert sampling and sample preparation - the influence of oxygen on heavy metal mobility in river sediments, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, 371, 643-651.



## Speciation of Heavy Metals in Sewage Sludge from Wastewater Treatment Plant in Daleszyce

The sewage sludge heavy metals can be dissolved, precipitated, precipitated with metal oxides, and adsorbed or associated on the particles in biological debris. Heavy metals are found in the form of oxides, hydroxides, sulphides, sulphates, phosphates, silicates, organic connections forming complexes with humic compounds and complex sugars.

Polish regulations specify the maximum levels of heavy metals in municipal sewage sludge used for agricultural purposes referring to the total content of lead, cadmium, mercury, nickel, zinc, copper and chromium.

The aim of this study was to evaluate the mobility of heavy metals in sewage sludge from wastewater treatment plants in Daleszyce (the Świętokrzyskie Province). The wastewater treatment plant is located in the river Belnianka floodplain which is a part of the buffer zone of the Cisowsko-Orłowiński Landscape Park. The Daleszyce wastewater treatment plant of the capacity of 5000 PE uses the activated sludge method complemented with the system of sequencing batch reactors (SBR).

Stabilized sewage sludge from the wastewater treatment plant in Daleszyce was analyzed in accordance with the extraction method proposed by the Community Bureau of Reference (BCR). Zinc, cadmium, lead and nickel were determined by means of the standard addition with the use of the Perkin-Elmer 3100-BG FAAS atomic absorption spectrophotometer (with the background correction function turned on). Chromium and copper were tested using the FAAS technique. In order to determine mercury the CVAAS method was employed.

The sequence analysis revealed the presence of heavy metals in all fractions (F-I, F-II, F-III, F-IV). It should be strongly emphasised that organometallics and aluminosilicates constitute the most prevalent forms of metals under consideration. Those, according to BCR, make fraction III and fraction IV, respectively. The maximum content of heavy metals in the mobile fraction I was found for zinc (18.4%). In the mobile fraction II, zinc again turned out to be a heavy metal of the maximum content (16.1%). Zinc was thus the most mobile metal. The results for oxygen stabilized sewage sludge confirmed a trend being observed in heavy metals concentration in the immobile fractions, here in combination with aluminosilicates (chromium - 55.9%, lead - 95.6%). On the basis of the investigations, it can be concluded that the dominant forms of heavy metals are immobile. It was shown that the total content of heavy metals in the sewage sludge does not provide an objective criterion for the environmental risk evaluation. Bearing that in mind, however, it should be noted that heavy metals immobilized in the fraction F-III, may pose a potential hazard to soil in the aeration zone.

**Keywords:** sewage sludge, heavy metals, sequential extraction, metals speciation