

Jarosław GAWDZIK

Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
Katedra Inżynierii i Ochrony Środowiska, Zakład Gospodarki Odpadami
al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce
e-mail: jgawdzik@tu.kielce.pl

Mobilność metali ciężkich w osadach ściekowych na przykładzie wybranej oczyszczalni ścieków

W pracy 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 Ostrowcu Świętokrzyskim. Przepustowość oczyszczalni ścieków wynosiła $Q_{dmax} = 20\,200\text{ m}^3/\text{d}$ (88 060 RLM).

Wykazano obecność metali ciężkich we wszystkich frakcjach (FI, FII, FIII, FIV). 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 względnej zawartości w mobilnej frakcji I był nikiel (17,9%). W mobilnej frakcji II dominował kadm. Jego względna zawartość wynosiła 7,8%. Nieznacznie niższa była tu zawartość niklu (6,7%). Najbardziej mobilnym metalem (FI+FII) był więc nikiel - 24,6%. Wyniki badań dla ustabilizowanych tlenowo osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych, tu w połączeniach z glinokrzemianami (kadm - 72,8%; chrom - 73,4%; ołów - 75,6%). Wynika z tego, że dominujące formy występowania badanych metali ciężkich są niemobilne. Wykazano tym samym, 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 FIII metale ciężkie mogą stanowić potencjalne niebezpieczeństwo dla gruntu w strefie aeracji.

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

Wprowadzenie

W Polsce, podobnie jak w pozostałych krajach Unii Europejskiej, wzrasta ilość powstających komunalnych osadów ściekowych. Jedną z przyczyn tej sytuacji jest zaostrzenie wymogów jakości ścieków odprowadzanych do odbiorników wodnych. Osady ściekowe powstające w oczyszczalniach ścieków wykazują wysokie wartości nawozowe i mogą być używane w rolnictwie jako cenny nawóz organiczny pod warunkiem, że zawartość mikrozanieczyszczeń nie wywoła negatywnych skutków w środowisku glebowym [1-3].

Obecność metali ciężkich w osadach ściekowych, a zwłaszcza ich duże koncentracje są wynikiem udziału ścieków przemysłowych (np.: garbarskich, lakierniczych, hutniczych) w ogólnej masie ścieków miejskich. Ponadto metale ciężkie pochodzą

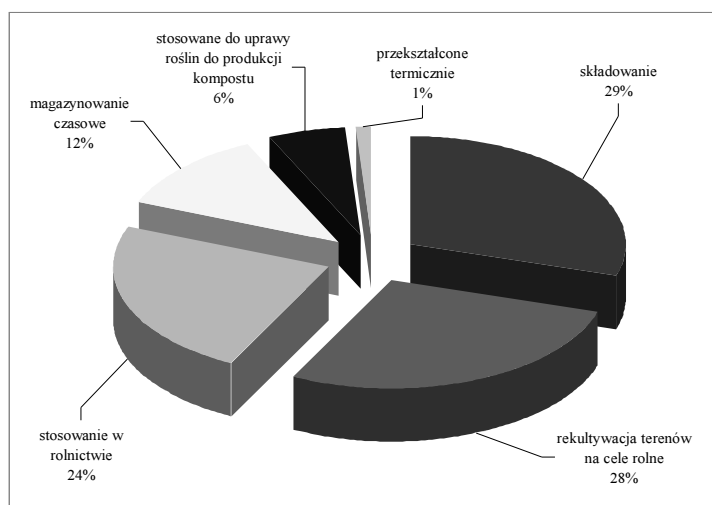
ze ścieków bytowych, spływów powierzchniowych oraz występują w ściekach w następstwie korozji przewodów.

Procesy oczyszczania ścieków, w tym proces symultanicznego strącania fosforu, a także procesy strącania chemicznego wapnem powodują współstrącenie metali ciężkich w osadach oraz ich usunięcie 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].

Jedną z głównych przeszkód rolniczego wykorzystania osadów ściekowych jest wysoka zawartość metali ciężkich, która może powodować skażenie środowiska [6-11].

Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce przedstawiono na rysunku 1 [12].



Rys. 1. Metody zagospodarowania osadów ściekowych w Polsce w roku 2007 [12]

Metale ciężkie występują w sposób naturalny w każdym środowisku w ilościach odpowiadających wartości tzw. „tła naturalnego”. Do metali ciężkich, oprócz uznawanych za szkodliwe, jak: kadm, ołów, arsen i rtęć, należą także mikroelementy niezbędne do prawidłowego wzrostu i rozwoju, takie jak miedź i cynk, które dopiero

w większych stężeniach stają się toksyczne dla roślin oraz zwierząt [5]. Rośliny są głównym odbiorcą składników mineralnych z gleby i jednocześnie podstawowym 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]. Po przekroczeniu dopuszczalnej zawartości w gruncie metale ciężkie zmniejszają żyzność gleby i działają hamująco na jej aktywność enzymatyczną [13]. Wpływ tych zanieczyszczeń jest istotny, ponieważ organizmy reagują silnie zarówno na niedobór, nadmiar czy też zachwianie wzajemnej ich proporcji [13].

Całkowita zawartość metali ciężkich w osadach ściekowych nie informuje wystarczająco, jaka ich ilość jest dostępna dla roślin i wejdzie do obiegu biochemicznego [13]. Dopiero analiza sekwencyjna pozwala oszacować, jaki jest procentowy udział metali w postaci mobilnej, dostępnej dla roślin. Metale ciężkie w hydrosferze występują w formie zawiesin oraz w postaci rozpuszczonej [2, 14, 15]. Według wytycznych [16], do oznaczenia metali ciężkich zalecana jest metoda analityczna po mineralizacji próbek wodą królewską (lub stężonymi kwasami) z wykorzystaniem spektrofotometru AAS.

Najpopularniejszą metodą uzyskiwania próbek do badań specjacji metali jest ekstrakcja sekwencyjna, która polega na ługowaniu z próbki różnych form metali za pomocą specjalnych procedur. Istnieje kilka sposobów przeprowadzania tego procesu. Różnią się one rodzajem użytych odczynników, czasem reakcji czy też temperaturą dodawanych ekstrahentów. W tabeli 1 przedstawiono ogólne zalecenia dla dwóch metod ekstrakcji, będących modyfikacjami opracowanej w 1979 roku metody Tessiera [2, 15].

Tabela 1

Schemat ekstrakcji sekwencyjnej używanej do rozdzielania próbek osadu [6]

Frakcja/ /forma występowania	Wersja rozszerzona (Kersten & Forstner, 1986)	Wersja EC/BCR
Jony wymienne	1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Do 0,5 g osadu należy dodać 20 ml CH_3COOH 0,11 mol/l Wytrząsać 16 h
Metale związane z węglanami	1 mol/l CH_3COONa pH = 5 w/ CH_3COOH	
Frakcje łatwo redukowalne (np. tlenki Mn)	0,01 mol/l $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ w/ 0,01 mol/l HNO_3	Do pozostałości z powyższego należy dodać: 20 ml $\text{NH}_2\text{OH HCl}$ o stęż. 0,1 mol/l HNO_3 (pH = 2) Wytrząsać 16 h
Frakcje średnio redukowalne (np. tlenki Fe)	0,1 mol/l buforu szczawowego pH = 3	
Siarczki/Frakcja organiczna	30% H_2O_2 pH 2/ 0,02 mol/l HNO_3 ekstrakcja za pomocą 1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 6% HNO_3	10 ml H_2O_2 8,8 mol/l (x2); 50 ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ o stęż. 1 mol/l. Wytrząsać 16 h
Frakcja rezydualna	Gorące, stężone HNO_3	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$

Problem specjacji metali ciężkich jest istotny z punktu widzenia oszacowania zdolności migracji różnych form metali z osadów ściekowych i wciąż jest przedmiotem badań wykorzystujących tę metodę analizy [2, 15].

1. Materiały i metody

Do badań wykorzystano komunalne osady ściekowe pobrane zgodnie z [17] z mechaniczno-biologicznej oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Świętokrzyskim (woj. świętokrzyskie).

Teren oczyszczalni leży w obrębie doliny rzeki Kamiennej w regionie Podgórze Iłżeckiego w północno-wschodniej części obrzeża mezozoicznego Gór Świętokrzyskich. W budowie geologicznej terenu biorą udział utwory czwartorzędowe i utwory jury. Pracująca oczyszczalnia jest oczyszczalnią mechaniczno-biologiczną. Ścieki dopływające na oczyszczalnię mają charakter ścieków bytowych, mieszanych ze ściekami opadowymi lub roztopowymi. Obciążenie oczyszczalni, która pracuje metodą osadu czynnego, wyrażone równoważną liczbą mieszkańców, wynosi $RLM = 88\ 060\ M$. Odbiornikiem ścieków jest rzeka Kamienna. Pobraną próbkę osadów ściekowych zredukowano do masy 8 g, suszono do stanu powietrzno suchego w temperaturze $20^{\circ}C$ przez 48 h. Badania przeprowadzono metodą ekstrakcji sekwencyjnej BCR [2]. Zastosowano mineralizację z udziałem wody królewskiej [18].

Krok pierwszy - ekstrakcja metali wymienialnych i/lub związanych z węglanami (FI):

Odważono 2 g osadu ściekowego i przeniesiono do probówki wirnikowej o pojemności $100\ cm^3$. Następnie dodano $40\ cm^3\ 0,11$ -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 rozpuszczalnych w wodzie.

Krok drugi - ekstrakcja frakcji redukowalnych (FII):

Osad ściekowy przemyto $20\ cm^3$ wody destylowanej (wytrząsano i wirowano). Następnie do osadu ściekowego dodano $40\ cm^3\ 0,1$ -molowego roztworu chłorowodoru 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 (FIII):

Osad ściekowy przeniesiono ilościowo do parownic kwarcowych i dodano $10\ cm^3\ 30\%$ nadtlenku wodoru. Zawartość parownicy ogrzewano w łaźni wodnej w temperaturze $85^{\circ}C$ w czasie jednej godziny. Czynność powtórzono, dodając do osadu ściekowego $10\ cm^3\ 8,8$ -molowego roztworu nadtlenku wodoru. Po wystudzeniu próbkę osadu ściekowego przeniesiono do probówek wirnikowych, po czym dodano $50\ cm^3$ roztworu octanu amonu ($1\ mol/dm^3$, $pH = 2$). Próbę wytrząsano 16 h, a następnie oddzielono osad ściekowy od ekstraktu. W roztworze oznaczono metale frakcji III.

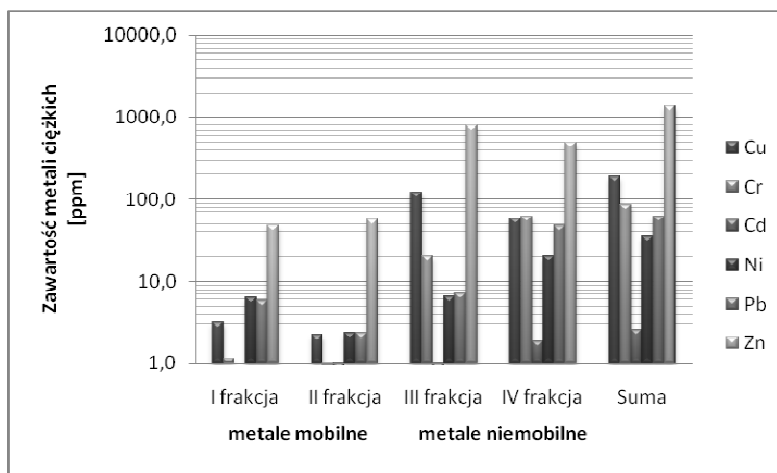
Krok czwarty - identyfikacja zawartości frakcji rezydualnej (FIV):

Osad przemyto i wysuszono do stałej masy. Mineralizację frakcji rezydualnej przeprowadzono z udziałem wody królewskiej [18]. Do kolby stożkowej o objętości 300 cm³ zawierającej 0,5 g osadu dodano ostrożnie 30 cm³ stęż. HCl i 10 cm³ stęż. HNO₃. Zawartość kolby ogrzewano 30 min, następnie odparowano do sucha. Po ochłodzeniu dodano 25 cm³ HCl (1+5), rozpuszczono osad ściekowy i przeniesiono do kolby miarowej i uzupełniono wodą destylowaną do 50 cm³, następnie wymieszano i przesączono zawartość kolby do suchego naczynia. W przesączu oznaczono metale frakcji IV.

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

2. Wyniki badań i ich interpretacja

Uzyskane wyniki badań zaprezentowano na rysunkach 2-4. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki oznaczeń zawartości metali w badanych frakcjach, które zostały przeliczone na suchą masę osadu.

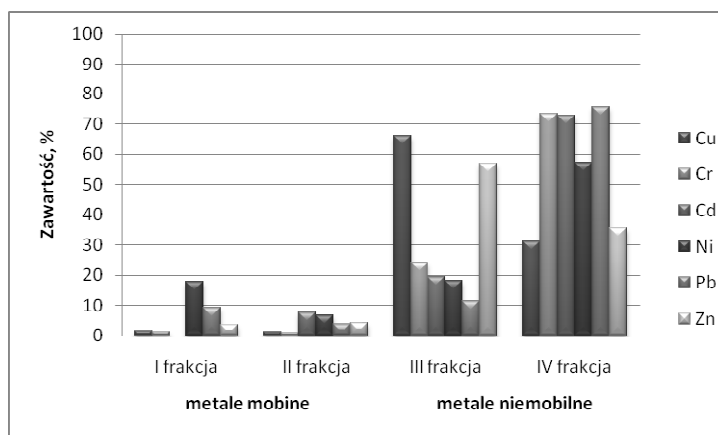


Rys. 2. Średnia zawartość metali ciężkich w poszczególnych formach mobilności

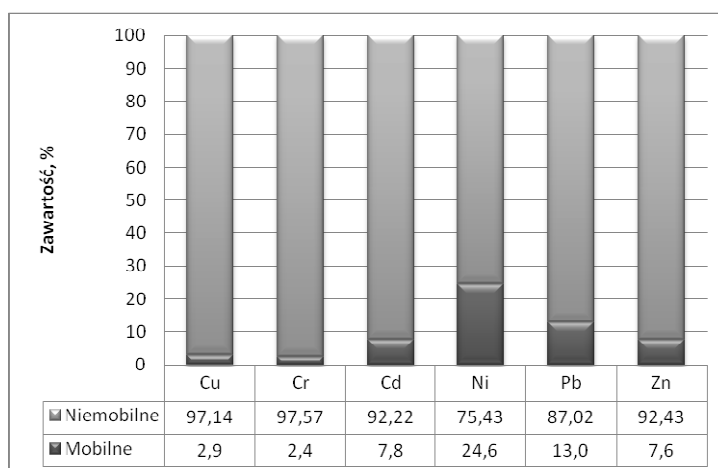
Rysunek 3 przedstawia relatywną zawartość wybranego metalu (% mas.) ciężkiego oznaczanego we frakcji BCR w stosunku do jego sumarycznej zawartości w osadzie ściekowym. Przeprowadzona analiza sekwencyjna wykazała, że w osadach ściekowych są obecne różnorodne formy metali.

Analizy potwierdziły duże zróżnicowanie zarówno w sumarycznej zawartości pierwiastków w badanym osadzie, jak i w ich przynależności do poszczególnych frakcji. Zawartość frakcji mobilnych (frakcje FI÷FII) w zestawieniu z frakcjami

niemobilnymi (frakcje FIII÷FIV) w badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków komunalnych w Ostrowcu Świętokrzyskim była mała (rys. 4).



Rys. 3. Średni udział procentowy frakcji metali ciężkich w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Świętokrzyskim



Rys. 4. Średni udział procentowy metali niemobilnych w osadach ściekowych z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Świętokrzyskim

W przypadku metali ciężkich uzyskanych we frakcji FI, rozpuszczalnych w wodzie i związanych z węglanami, istotny, bo prawie 17,9% udział odnotowano dla niklu (rys. 3). Poza ołowiem, którego udział wyniósł niespełna 9,2%, pozostałe metale ciężkie uzyskały niewielki - bo niższy niż 3,5% udział procentowy. Nikiel był również metalem najbardziej mobilnym (FI + FII = 24,6%). Maksymalna zawartość metali ciężkich w mobilnej frakcji FII wystąpiła dla kadmu (7,8%). Wyniki badań dla ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych potwierdziły obserwowaną tendencję koncentracji metali ciężkich we frakcjach niemobilnych (FIII

i/lub FIV) [2, 15]. Miedź oraz cynk wykazały znaczną zawartość frakcji związanej z materią organiczną i/lub siarczkowej (FIII). W przypadku frakcji FIII miedź stanowiła ok. 66,0%, zaś cynk 56,8%.

Również istotna jest zawartość cynku we frakcji III i wynosi ponad 56,8%. Zachowanie metali ciężkich związanych w FIII uzależnione jest od przebiegającej mineralizacji w gruncie [2].

Największą zawartość metali ciężkich we frakcji rezydualnej odnotowano dla ołowiu. W przypadku frakcji IV stanowił on aż 75,6% udziału. Wysoka była również zawartość chromu i kadmu, odpowiednio 73,4 oraz 72,8% (rys. 3). W najmniejszym udziale procentowym wystąpiła tu miedź, jedynie - 31,1%.

Pomimo tego, to właśnie miedź oraz chrom wykazują sumarycznie najwyższą niemobilność (FIII+FIV). Wynosi ona odpowiednio 97,1% dla Cu oraz 97,6% dla chromu, podczas gdy dla niklu wartość ta nie przekracza nawet 75,5% (rys. 3).

Sumaryczną zawartość metali ciężkich w osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków miejskich w Ostrowcu Świętokrzyskim przedstawiono w tabeli 2. Oznaczenie rtęci wykonano metodą CVAAS.

Tabela 2

Średnia zawartość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadów ściekowych

Lp.	Skład chemiczny próbki	Zawartość metali ciężkich w mg/kg suchej masy osadu
1	Ołów (Pb)	62,2
2	Kadm (Cd)	2,5
3	Rtęć (Hg)	0,0
4	Nikiel (Ni)	35,5
5	Cynk (Zn)	1387
6	Miedź (Cu)	186,7
7	Chrom (Cr)	85,6

Poziomy zawartości metali ciężkich w badanych osadach ściekowych nie przekroczyły dopuszczalnych limitów obowiązujących w Polsce dla osadów przeznaczonych do wykorzystania rolniczego (tab. 3) [16]. Wprowadzenie proponowanych zmian limitów metali ciężkich (tab. 3, rys. 5) wykluczy wykorzystanie badanych osadów ściekowych. Osady ściekowe w przypadku zmian limitów w prognozowanym okresie od 2025 r. zawierają ponadnormatywną ilość kadmu (tab. 2) [20].

Średni procentowy udział badanych metali ciężkich w wydzielonych frakcjach w analizowanym osadzie ściekowym z oczyszczalni w Ostrowcu Świętokrzyskim przedstawiono w następujących szeregach malejących zawartości:

- dla Cu: FIII (66,0%) > FIV (31,1%) > FI (1,7%) > FII (1,2%)
- dla Cr: FIV (73,4%) > FIII (24,2%) > FI (1,3%) > FII (1,1%)
- dla Cd: FIV (72,8%) > FIII (19,4%) > FII (7,8%) > FI (0,0%)

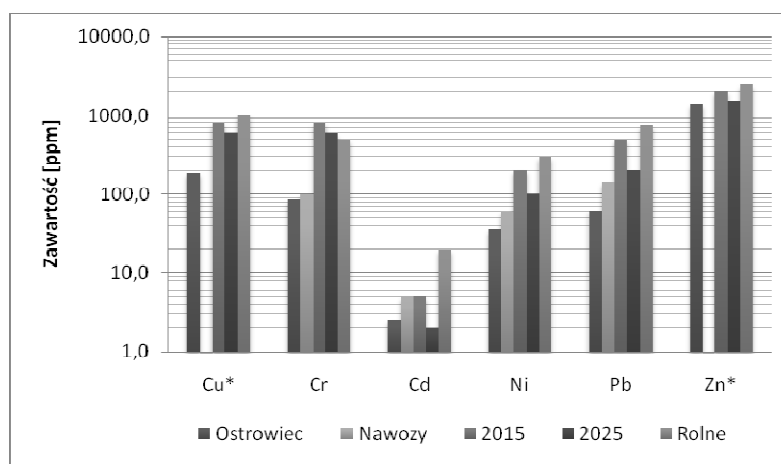
- dla Ni: FIV (57,1%) > FIII (18,3%) > FI (17,9%) > FII (6,7%)
- dla Pb: FIV (75,6%) > FIII (11,4%) > FI (9,2%) > FII (3,7%)
- dla Zn: FIII (56,8%) > FIV (35,7%) > FII (4,1%) > FI (3,5%)

Tabela 3

Dopuszczalne udziały metali ciężkich w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do stosowania przyrodniczego według obowiązujących przepisów i planowanych zmian [16, 19, 20]

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

* 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



Rys. 5. Dopuszczalne udziały metali ciężkich (w ppm) w komunalnych osadach ściekowych przeznaczonych do wykorzystania według obowiązujących przepisów i planowanych zmian [16, 20, 21]

Podsumowanie

Podczas procesu oczyszczania ścieków metale są z nich usuwane i kumulują się w osadach ściekowych. Proces ten może mieć wpływ na dalszy przebieg beztlenowej stabilizacji osadów ściekowych, a w końcu może uniemożliwić ich przyrodnicze wykorzystanie. Znajomość całkowitej zawartości metali ciężkich nie obrazuje jednak potencjalnego zagrożenia, jakie stwarzają dla środowiska. Toksyczność metali ciężkich zależy od formy fizyczno-chemicznej, w jakiej one występują. Otrzymane wyniki badań mogą być pomocne przy ocenie mobilności metali, czasu i tempa ich uwalniania do środowiska gruntowo-wodnego oraz potencjalnie negatywnego wpływu na glebę i rośliny. W badanym osadzie ściekowym z oczyszczalni ścieków w Ostrowcu Świętokrzyskim 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.

Procedura ekstrakcji progresywnej proponowana przez European Community Bureau of Reference umożliwia określenie udziału mobilnych form metali w osadach ściekowych w stosunku do ich sumarycznej zawartości, co może być pomocne przy ocenie zdolności migracji badanych metali z osadów ściekowych do środowiska gruntowo-wodnego.

Dzięki wykorzystaniu procedur symulujących przebieg naturalnych zjawisk przyrodniczych (np. kwaśne deszcze) ekstrakcja sekwencyjna BCR ułatwia określenie biodostępności i mobilności metali.

Pierwiastki śladowe, które występują w osadach ściekowych, mogą stanowić źródło substancji odżywczych dla roślinności. Jednak w dużych stężeniach mogą być zagrożeniem zarówno dla roślin, jak i dla środowiska gruntowo-wodnego.

Literatura

- [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* 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 Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China, *Journal of Hazardous Materials* 2008, 160, 324-329.
- [3] 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.
- [4] Fytili D., Zabaniotou A., Utilization of sewage sludge in UE asslication of old and new methods - A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2008, 12, 116-140.
- [5] Ryu H.W., Moon H.S., Lee E.Y., Cho K.S., Choi H., Leaching characteristics of heavy metals from sewage sludge by *Acidithiobacillus thiooxidans* MET, *Journal of Environmental Quality* 2003, 32, 751-759.
- [6] Weiner R.F., Matthews R.A., *Environmental Engineering*, Elsevier Science, Burlington 2003.

- [7] 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* 2000, 41, 283-287.
- [8] Strawn D.G., Sparks D.L., 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 Analytical Chemistry* 1996, 15, 8, 311-318.
- [10] Krogmann U., Boyles L.S., Bamka W.J., Chaiprapat S., Martel C.J., 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, *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* 2006, 11, 41-56.
- [12] GUS, Bank danych regionalnych, 2009.
- [13] Karczewska A., Bogda A., Wolszczak M., Gałka B., Szopka K., Kabala C., Copper, lead, and zinc in soils within the industrial part of Różanka district in Wrocław, *Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych* 2009, 41, 516-522.
- [14] Dziadek K., Waclawek W., Metals in the environment, Part I. Heavy metals (Zn, Cu, Ni, Pb, Cd) in the soil environment, *Chemia-Dydaktyka-Ekologia-Metrologia* 2005, 10, 33-44.
- [15] Del Castillo P., Rix J., *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 1993, 51, 59-64.
- [16] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 13 lipca 2010 r. w sprawie komunalnych osadów ściekowych, *DzU* Nr 137, poz. 924.
- [17] PN-EN ISO 5667-13:2004. Jakość wody - Pobieranie próbek - Część 13: Wytyczne dotyczące pobierania próbek osadów z oczyszczalni ścieków i stacji uzdatniania wody.
- [18] EN ISO 15587:2002. Water quality. Digestion for the determination of selected elements in water. Part 1: Aqua regia digestion.
- [19] 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.
- [20] Working document on sludge. 2000. 3rd Draft - EC DG XI, ENV/E.3/LM.
- [21] Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu, *DzU* Nr 119, poz. 765.

Mobility of Heavy Metals in Sewage Sludge for Example Wastewater Treatment Plant

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 specifying the maximum levels of heavy metals in municipal sewage sludge used for agricultural purposes refer 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 Ostrowiec Świętokrzyski (the Świętokrzyskie Province). The wastewater treatment plant is mechanical-biological. Inflow of sewage are domestic sewage mixed with rain water or a thaw. The Ostrowiec Świętokrzyski wastewater treatment plant of the capacity of 80 060 PE uses the activated sludge method. Receiver of wastewater is Kamienna river.

Stabilized sewage sludge from the wastewater treatment plant in Ostrowiec Świętokrzyski 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 (FI, FII, FIII, FIV). 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 nickel (17.9%). The maximum content of heavy metals in the mobile fraction II was found for cadmium (7.8%). Nickel was thus the most mobile metal. The results for anaerobic stabilized sewage sludge confirmed a trend being observed in heavy metals concentration in the immobile fractions, here in combination with aluminosilicates (cadmium - 72.8%, chromium - 73.4%, lead - 75.6%). 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 FIII, may pose a potential hazard to soil in the aeration zone.

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

